



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Study on the Behavior Control of Shear Thickening Fluid using Nanoparticles

나노입자를 이용한 전단농화 유체의
거동 조절에 관한 연구

2016년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

정 현 태

Study on the Behavior Control of Shear Thickening Fluid using Nanoparticles

나노입자를 이용한 전단농화 유체의
거동 조절에 관한 연구

지도교수 강 태 진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2016년 7월

서울대학교 대학원

재료공학부

정 현 태

정 현 태의 공학석사 학위논문을 인준함

2016년 7월

위 원 장 유 응 열 (인)

부위원장 강 태 진 (인)

위 원 김 성 민 (인)

ABSTRACT

전장에서 군인들을 보호하기 위한 목적뿐만 아니라 경찰·경호 분야에서도 각종 위협으로부터 개인을 보호하기 위한 적절한 방호장비의 필요성은 갈수록 증가하고 있다.

이에 따라 가볍고 얇으며 유연성과 방호성능이 우수한 새로운 개념의 방호소재가 필요하며, 이와 같은 요구조건을 충족시키기 위해 현재 전단농화 유체 (shear thickening fluid, STF) 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근에는 이러한 STF에 여러 종류의 입자들을 분산시켜 전단농화 거동을 변화시킨 논문들이 보고되고 있으며, 이 중 가장 많은 관심을 받고 있는 것이 carbon nanotubes (CNT) 와 graphene이다. 그러나 CNT와 graphene은 van der waals interaction으로 인해 용매 내에서 안정적으로 고르게 분산시키기가 매우 어려우며, 만약 CNT와 graphene이 용매 내에서 고르게 분산되지 않고 aggregation 또는 restacking되어 있다면 이는 STF의 성능에 악영향을 미치게 된다. 따라서 CNT와 graphene을 STF에 고르게 분산시키기 위해 표면개질한 CNT를 사용하거나, Graphene Oxide (GO) 를 사용하기도 한다.

그러나 이외에도 CNT와 graphene을 STF에 고르게 분산시키기 위해 CNT와 graphene의 $\pi - \pi$ interaction을 통한 hybridization을 응용할 수도 있다. CNT와 graphene을 hybridization시키면 CNT와 graphene은 서로 간의 3D hybrid network 구조를 형성하여 용매 내에서 서로 aggregation 또는 restacking되는 것을 방지하게 되므로 안정적으로 분산될 수 있으며, 또한 3D hybrid network 구조를 통해 기계적·전기적·열적 물성에 대해 synergy effect도 가져올 수도 있다.

따라서 이러한 3D hybrid 구조를 STF에 분산시킬 경우, 3D hybrid 구조는 기존의 1D CNT 또는 2D graphene보다 더 큰 hydrodynamic diameter를

가지게 되어 더 많은 silica와의 interaction을 통해 silica의 hydrocluster 형성을 도와 전단농화 거동을 더욱 향상시킬 것으로 보인다. 또한, STF에 사용된 CNT-graphene 3D hybrid 구조와 같은 carbon nanoparticles은 차후 전기적·열적 등으로 다양하게 응용될 수 있을 것으로 보인다.

이에 본 연구에서는 CNT-graphene 3D hybrid 구조를 STF에 분산시켜 그에 따른 전단농화 거동에 대한 변화를 살펴보았다. 그러나 대다수의 기존의 hybridization은 graphene과 CNT의 분산 안정성으로 인해 CNT-graphene 3D hybrid에 대한 제한이 있었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하고자 UV-assisted photocatalytic reduction method를 통해 기존의 rGO와는 달리 용매 내에서도 분산 안정성이 좋은 rGO를 준비하였으며, CNT 또한 표면개질을 통해 용매 내에서의 분산 안정성을 향상시켰다. 이로부터 여러 비율의 fMWNTs-rGO 3D hybrid 구조를 제조하였으며, 이를 STF에 고르게 분산시켜 여러 비율의 hybrid-STF (H-STF)를 준비하여 전단농화 거동의 변화를 살펴보았다. 또한, fMWNTs 또는 rGO만 각각 분산된 STF를 준비하여 H-STF와의 전단농화 거동을 비교해보았다.

그 결과, H-STF는 모든 hybrid 비율에서 fMWNTs 또는 rGO만 넣어준 경우보다 전단농화 특성이 더욱 향상되었으며 전단농화 개시점 또한 더 낮은 shear rate로 이동한 것을 볼 수 있었다.

그리고 H-STF의 hybrid의 함량이 0.01 wt% 이하에서는 3가지 비율 (fMWNTs:rGO = 1:2, 2:1, 1:1)에서 모두 hybrid의 함량이 증가할수록 STF의 전단농화 특성이 향상되고, 전단농화가 나타나는 개시점이 더 낮은 shear rate 지점으로 앞당겨 지는 것을 확인할 수 있었다. 단, 이러한 현상은 hybrid의 비율에 따라 그 정도가 다르게 나타나는데, hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2, 2:1)은 전단농화 특성과 개시점이 유사하게 나타나는데 비해, hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1)에서는 더욱 향상된 전단농화 특성이 나타났으며 전단농화 개시점 또한 더욱 낮은 shear rate에서 나타나는 것을 볼 수 있었다. 그리고 hybrid의 함량이 0.01 wt% 이상이 될 경우, STF는 전단농화

거동이 나타나지 않고 전단담화 거동만 나타나는 것을 볼 수 있었다.

또한, fMWNTs 또는 rGO와는 달리 최소한의 aspect ratio를 가지며 silica와의 interaction이 적은 nanoparticles이 STF에 미치는 영향을 알아보기 위해, spherical shape를 가지며 silica와의 interaction이 적은 Fe_3O_4 를 H-STF에 분산시킨 뒤 그에 따른 전단농화 거동을 확인해보았다.

그 결과, H-STF/ Fe_3O_4 의 Fe_3O_4 함량이 3 wt% 이하에서는 Fe_3O_4 의 함량이 증가할수록 전단농화 특성이 약해지면서 전단농화 개시점이 더 높은 shear rate로 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, Fe_3O_4 의 함량이 3 wt% 이상이 될 경우, H-STF/ Fe_3O_4 는 전단농화 거동이 나타나지 않고 전단담화 거동만 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

이로부터, STF에 분산된 nanoparticles에 따라 전단농화 거동의 변화를 조절할 수 있음을 확인하였으며, 분산된 carbon nanoparticles을 통해 multi-functional composites으로의 가능성 또한 제시하였다.

주요어 : 전단농화 유체, 탄소 나노튜브, 그래핀, 하이브리드, 거동 조절

학 번 : 2014-22542

CONTENTS

ABSTRACT	i
CONTENTS	iv
LIST OF FIGURES	vii
LIST OF TABLES	x
1. Introductions	1
2. Literature review	4
2.1 Shear thickening fluid	4
2.2 Carbon nanoparticles	6
2.2.1 Carbon nanotubes	6
2.2.2 Graphene oxide and reduced graphene oxide	8
2.2.3 Carbon nanoparticles hybrid	13

3. Experimental	15
3.1 Preparation of shear thickening fluid	15
3.1.1 Materials	15
3.1.2 Fabrication of shear thickening fluid	16
3.2 Preparation of functionalized MWNTs	17
3.2.1 Materials	17
3.2.2 Functionalization of MWNTs	17
3.3 Preparation of reduced graphene oxide	19
3.3.1 Materials	19
3.3.2 Fabrication of reduced graphene oxide	19
3.4 Preparation of carbon nanoparticles hybrid	21
3.5 Preparation of shear thickening fluid with carbon nanoparticles	22
3.6 Preparation of shear thickening fluid with different nanoparticles	25
3.6.1 Materials	25
3.6.2 Fabrication of shear thickening fluid with different nanoparticles	25
3.7 Characterization	27
3.7.1 Morphology	27
3.7.2 Chemical analysis	27
3.7.3 Rheological properties	28

4. Results and discussions	29
4.1 Functionalization of MWNTs	29
4.2 Reduced graphene oxide	31
4.3 Hybridization of carbon nanoparticles	36
4.4 Shear thickening fluid with different nanoparticles	37
4.5 The effect of adding nanoparticles on shear thickening behavior	38
4.5.1 The effect of adding carbon nanoparticles on shear thickening behavior	38
4.5.2 The effect of adding different nanoparticles on shear thickening behavior	47
5. Conclusions	51
6. References	53
ENGLISH ABSTRACT	58

LIST OF FIGURES

Figure 2.1 Schematic diagram of shear thickening phenomenon	5
Figure 2.2 Illustration of carbon nanotubes	7
Figure 2.3 Mother of all graphitic forms. Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite	8
Figure 2.4 TiO ₂ -graphene composite and its response under UV-excitation	12
Figure 2.5 Representative conformations of $\pi - \pi$ interaction	13
Figure 2.6 Schematic illustration of fMWNTs-rGO 3D hybrid structure	14
Figure 3.1 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid	16
Figure 3.2 Schematic illustration of reflux system	18
Figure 3.3 Schematic illustration of functionalization of MWNTs	18
Figure 3.4 Schematic illustration of photocatalytic reduction of GO	20
Figure 3.5 Schematic illustration of fabrication of fMWNTs-rGO hybrid	21
Figure 3.6 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid with fMWNTs	23

Figure 3.7 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid with rGO	23
Figure 3.8 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid with fMWNTs-rGO hybrid	24
Figure 3.9 Schematic illustration of shear thickening fluid with different nanoparticles	26
Figure 4.1 HR-TEM images of MWNTs	29
Figure 4.2 FT-IR spectroscopic analysis of fMWNTs	30
Figure 4.3 HR-TEM images of (a) graphene oxide (GO) and (b) reduced graphene oxide (rGO)	32
Figure 4.4 Photograph of the color change of rGO	33
Figure 4.5 Cls XPS spectra of (a) graphene oxide (GO) and (b) reduced graphene oxide (rGO)	35
Figure 4.6 HR-TEM images of hybridization of fMWNTs and rGO	36
Figure 4.7 Photograph of (a) STF, (b) C-STF (0.005 wt%), (c) G-STF (0.005 wt%), (d) H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) and (e) H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe ₃ O ₄ (1 wt%)	37
Figure 4.8 Viscosity versus shear rate of STF containing different hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) content	40

Figure 4.9 Viscosity versus shear rate of STF containing different hybrid (fMWNTs:rGO = 2:1) content	41
Figure 4.10 Viscosity versus shear rate of STF containing different hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1) content	42
Figure 4.11 Critical shear rate of H-STF at different hybrid ratio and content	44
Figure 4.12 Viscosity versus shear rate of STF with different carbon nanoparticles	46
Figure 4.13 Viscosity versus shear rate of H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) with different Fe ₃ O ₄ content	48
Figure 4.14 Viscosity versus shear rate of H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe ₃ O ₄ (1 wt%) by cone & plate geometry	50

LIST OF TABLES

Table 2.1 Various characteristic of CNTs	7
Table 2.2 Various characteristic of graphene	9
Table 4.1 Critical shear rate of H-STF at different hybrid ratio and content	43
Table 4.2 Critical shear rate of H-STF/ Fe_3O_4 at different Fe_3O_4 content	49

1. Introductions

전장에서 군인들을 보호하기 위한 목적뿐만 아니라 경찰·경호 분야에서도 각종 외부 위협으로부터 개인을 보호하기 위한 적절한 방호장비의 필요성은 갈수록 증가하고 있다.

개인용 방호장비는 방탄장비와 방검장비으로 구분할 수 있으며, 이러한 방호장비에 사용되는 방호소재는 고강력, 고탄성, 고내열성, 저비중성 등의 우수한 물리적 특성이 요구된다. 따라서 금속과 세라믹과 같은 hard body armor가 사용되고 있으나, 이는 무겁고 유연성이 떨어져 개인의 활동성 측면에 매우 불리한 단점이 있다.

따라서, 이러한 단점을 보완하기 위해 충격과 열에 강한 다양한 섬유소재들이 개발되어왔으며, 이러한 섬유소재로는 polyamide 계열의 Kevlar®, Twaron®, Goldflex®, Stabond® 등과 polyethylene 계열의 Dyneema®, Spectra®, Famostone®, Aristone® 등이 있다[1]. 그러나 이들 섬유소재를 활용한 방호장비의 경우, 섬유들을 촘촘하게 압축하고 그물 형태로 엮갈려 제직하기 때문에 방호 능력을 높이기 위해서는 많은 수의 방호섬유의 적층이 필수적이며, Kevlar®의 경우는 20 ~ 30 겹의 적층이 필수적이다. 결국 이러한 방호소재는 비록 금속이나 세라믹에 비해서는 가볍고 유연하지만 여전히 중량감이 있으며, 사용자의 활동성에 제약이 있다.

따라서 위험상황에서 개인의 생존성과 기동성을 위해서는 더욱 가볍고 얇으며 유연성과 방호성능이 우수한 새로운 개념의 방호소재가 필요하며, 이와 같은 요구조건을 충족시키기 위해 현재 전단농화 유체 (shear thickening fluid, STF) 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-7]. 전단농화 유체란 전단속도에 따라 가역적인 액상-고상 상 전이를 일으키는 유체로, 전단속도가 증가함에 따라 초기에는 전단담화 (shear thinning) 거동을 보이다가 임계 전단속도 (critical shear rate) 이후부터는 전단농화 (shear

thickening) 거동을 보이는 비뉴턴 유체 (Non-Newtonian fluid) 이다[8, 9]. 이와 같은 shear thinning 거동과 shear thickening 거동은 Order-Disorder Transition (ODT) model과 Hydrocluster model에 의해 현상학적으로 규명되어 있다[10-15].

최근에는 이러한 STF에 여러 종류의 입자들을 분산시켜 전단농화 거동을 변화시킨 논문들이 보고되고 있으며, 이 중 가장 많은 관심을 받고 있는 것이 carbon nanotubes (CNT)와 graphene이다. 그러나 CNT와 graphene은 van der waals interaction으로 인해 용매 내에서 안정적으로 고르게 분산시키기가 매우 어려우며, 만약 CNT와 graphene이 용매 내에서 고르게 분산되지 않고 aggregation 또는 restacking되어 있다면 이는 STF의 성능에 악영향을 미치게 된다. 따라서 CNT와 graphene을 STF에 고르게 분산시키기 위해 표면개질한 CNT를 사용하거나, Graphene Oxide (GO) 를 사용하기도 한다[16].

그러나 이외에도 CNT와 graphene을 STF에 고르게 분산시키기 위해 CNT와 graphene의 $\pi - \pi$ interaction을 통한 hybridization을 응용할 수도 있다. CNT와 graphene의 표면의 aromatic region에는 π -conjugation 구조가 있으며 이러한 π -conjugation 구조끼리는 π -stacking이 발생하여 $\pi - \pi$ interaction이 존재하게 되는데, 이를 이용하여 CNT와 graphene을 hybridization시키면 CNT와 graphene은 서로간의 3D network hybrid 구조를 형성하여 용매 내에서 서로 aggregation 또는 restacking되는 것을 방지하게 되므로 CNT와 graphene이 서로 안정적으로 분산될 수 있으며, 또한 3D hybrid network 구조를 통해 기계적·전기적·열적 물성에 대해 synergy effect를 가져올 수 있다[17-19].

따라서 이러한 CNT-graphene 3D hybrid 구조를 STF에 분산시킬 경우, 3D hybrid 구조는 기존의 1D CNT 또는 2D graphene이 가지는 aspect ratio보다 더 큰 aspect ratio를 가지며 이로 인해 hydrodynamic diameter 또한 증가하게 된다. 따라서 더 많은 silica와의 interaction이 발생하여 silica의 hydrocluster 형성을 도와 전단농화 특성을 더욱 향상시키고 전단농화 개시점을 더욱 낮은 shear rate로 앞당길 것으로 보인다. 또한,

사용된 CNT-graphene 3D hybrid 구조는 차후 전기적, 열적 등으로 다양하게 응용될 수 있을 것으로 보인다.

이에 본 연구에서는 CNT-graphene 3D hybrid 구조를 STF에 분산시켜 그에 따른 전단농화 거동에 대한 변화를 살펴보았다. 그러나 대다수의 기존의 $\pi-\pi$ interaction을 통한 hybridization은 CNT와 graphene의 분산 안정성으로 인해 CNT와 graphene을 1:1 비율로 사용하거나[17], 또는 CNT를 GO와 hybridization하되 CNT 비율 이상의 GO의 비율을 사용하는 방법[18]과 반대로 표면개질한 CNT를 graphene과 hybridization하되 graphene 비율 이상의 표면개질한 CNT를 사용하는 방법[19], 그리고 fMWNTs와 GO를 사용하는[20] 등의 제한이 있었다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하고자 TiO_2 광촉매를 이용한 UV-assisted photocatalytic reduction method를 통해 기존의 rGO와는 달리 용매 내에서도 분산 안정성이 좋은 rGO를 준비하였다. TiO_2 광촉매를 이용한 UV-assisted photocatalytic reduction method를 통해 환원된 rGO는 rGO sheet 표면에 physisorption 등의 형태로 TiO_2 가 일부 존재하며, 이러한 TiO_2 는 표면전하를 가지고 있어 rGO를 용매 내에서도 안정적으로 분산되어 있도록 도와준다[21-23]. 그리고 CNT 또한 표면개질을 통해 용매 내에서의 분산 안정성을 향상시켰으며, 이로부터 여러 비율의 fMWNTs-rGO 3D hybrid 구조를 제조한 뒤, 이를 STF에 분산시켜 여러 비율의 hybrid-STF (H-STF)를 준비하여 전단농화 거동의 변화를 살펴보았다. 또한, fMWNTs 또는 rGO만 각각 분산된 STF를 준비하여 H-STF와의 전단농화 거동을 비교해보았다.

그리고 fMWNTs 또는 rGO와는 달리 최소한의 aspect ratio를 가지며 silica와의 interaction이 적은 nanoparticles이 STF에 미치는 영향을 알아보기 위해, spherical shape를 가지며 silica와의 interaction이 적은 Fe_3O_4 를 H-STF에 분산시킨 뒤 그에 따른 전단농화 거동을 확인해보았다.

2. Literature Review

2.1 Shear Thickening Fluid

Suspension은 연속상인 용매에 미세한 입자가 분산되어 있는 것으로 여러 산업 분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 이러한 유체는 그 특성에 따라 전단속도 (shear rate) 에 관계없이 일정한 점도를 보이는 뉴턴 유체 (Newtonian fluid) 와 shear rate가 변함에 따라 점도 (viscosity) 도 함께 변하는 비뉴턴 유체 (Non-Newtonian fluid) 로 구분할 수 있다.

이 중, 전단유체 (Shear Thickening Fluid, STF) 란 전단속도에 따라 가역적인 액상-고상 상 전이를 일으키는 유체로, Figure 2.1과 같이 전단속도가 증가함에 따라 초기에는 전단담화 (shear thinning) 거동을 보이다가 임계 전단속도 (critical shear rate) 이후부터는 전단농화 (shear thickening) 거동을 보이는 비뉴턴 유체 (Non-Newtonian fluid) 를 말한다[8, 9]. 이러한 가역적인 상 전이는 수 mili-seconds 내에 순간적으로 일어난다.

이러한 Non-Newtonian fluid의 shear thinning 거동과 shear thickening 거동에 대해 현상학적으로 규명한 model은 Order-Disorder Transition (ODT) model과 Hydrocluster model이 있다.

Order-Disorder Transition (ODT) model은 입자 간의 정전기적 반발력에 의해서 잘 분산된 system을 전제조건으로 하며, shear stress가 일정하게 증가할 때 존재하는 입자들은 order된 상태로 layer를 형성하게 되는데, 이때 shear stress가 계속 증가하면 입자 간의 interaction이 발생하여 layer가 붕괴되고 disorder된 상태로 바뀌면서 shear thickening 거동이 나타난다고 해석하고 있다.

Hydrocluster model은 유체 내의 기본 유동입자가 응집체임을 전제조건으로 하며, 유체 내 입자들의 interaction으로 jamming이 일어나고 이것들이 뭉쳐서 hydrocluster를 형성하여 shear thickening 거동이

나타난다고 해석하고 있다.

두 model 중 Hydrocluster model이 더 일반화되고 있으며, polydisperse하여 ordered layer 형성이 어려운 system 해석에 도입되고 있다.

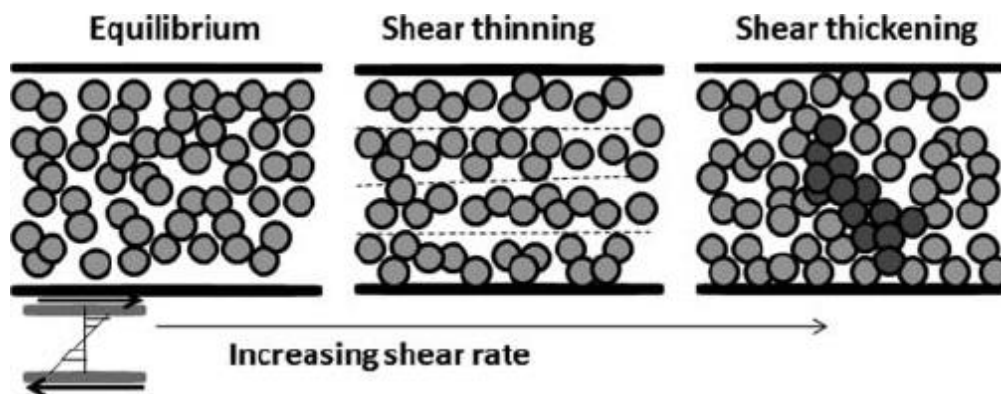


Figure 2.1 Schematic diagram of shear thickening phenomenon

2.2 Carbon nanoparticles

2.2.1 Carbon nanotubes

1985년 Kroto와 Smalley가 풀러렌 (Fullerene) 을 처음 발견하면서 또 다른 탄소동소체 (carbon allotrope) 가 존재할 수 있음을 암시하였으며, 이후 1991년 일본 NEC 부설연구소의 Iijima가 전기 방전법에 의해 Fullerene을 합성하면서 흑연 음극상에 형성된 탄소 물질을 투과전자현미경으로 분석하는 과정에서 탄소나노튜브 (carbon nanotubes, CNT) 가 처음 발견되었다.

CNT는 aspect ratio가 크고 (diameter: 수십 ~ 수백 nm, length: 수십 ~ 수백 μm), 밀도가 낮으며, 그 구조는 하나의 탄소원자가 3개의 다른 탄소원자와의 sp^2 공유결합을 통해 육각형의 honey-comb structure를 이루며 긴 tube 형태를 갖는데, 그 직경이 대략 수십 ~ 수백 nm 정도이기 때문에 nanotube라고 부르게 되었으며, tube를 이루는 graphite 층의 개수에 따라 Figure 2.2와 같이 단일벽 탄소나노튜브 (single-walled carbon nanotubes, SWNTs), 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs) 로 구분한다.

CNT는 Table 2.1과 같이 기계적 · 전기적 · 열적 물성이 뛰어난 물질로 이를 이용하여 고강도 복합재료의 충전 재료, 전자파 차폐 재료, 정전기 방지 재료, 방열재료 등의 용도로 사용될 수 있어 다양한 복합소재로의 응용이 기대된다.

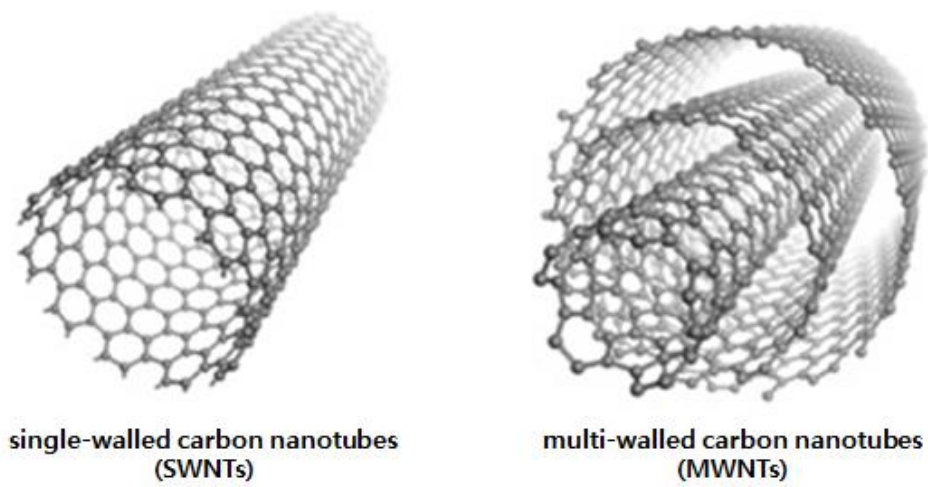


Figure 2.2 Illustration of carbon nanotubes

Table 2.1 Various characteristic of CNTs

Tensile Strength [GPa]	Young' s Modulus [TPa]	Electron Mobility [cm ² /V · s]	Specific Resistance [ohm · cm]	Current Density [A/cm ²]	Thermal Conductivity [W/Km]	Surface Area [m ² /g]
30~180	1	~100000	1.6x10 ⁻⁶	10 ⁹	3000	1500

2.2.2 Graphene oxide and reduced graphene oxide

그래핀 (Graphene) 은 탄소원자가 honey-comb structure를 이루고 있는 2D carbon allotrope이다. Figure 2.3에 나타나 있듯이 graphene은 탄소 나노구조체의 기본 구조로, 구 모양으로 말면 0D의 Fullerene이 되고, tube모양으로 말면 1D의 CNT가 되며, stacking을 하면 3D의 흑연이 된다.

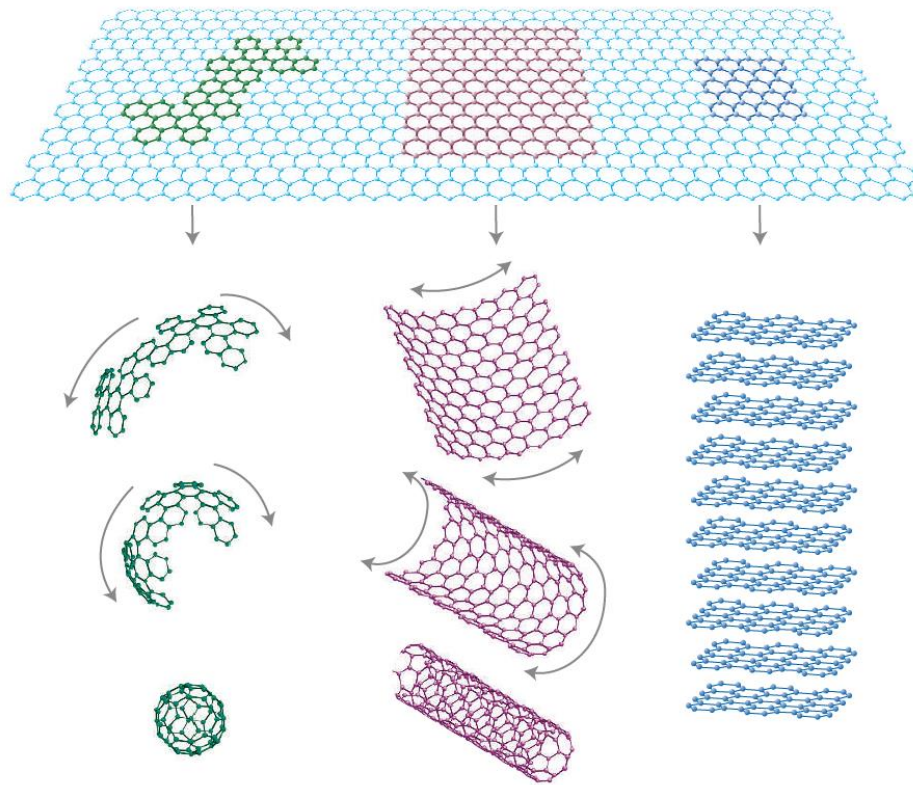


Figure 2.3 Mother of all graphitic forms. Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite[24]

graphene 또한 Table 2.2와 같이 뛰어난 기계적 · 전기적 · 열적 물성을 지니고 있어 transparent electrode, transistor, sensor, Lithium ion batteries, capacitor 등 그 잠재 응용분야가 다양하다. 특히, nanofiller로 첨가될 경우 작은 함유량에도 탄성계수, 인장강도 등이 향상됨을 보여주어 더욱 많은 주목을 받고 있다.

Table 2.2 Various characteristic of graphene

Tensile Strength [GPa]	Young' s Modulus [TPa]	Electron Mobility [cm ² /V · s]	Specific Resistance [ohm · cm]	Current Density [A/cm ²]	Thermal Conductivity [W/Km]	Surface Area [m ² /g]
120~140	0.9~1.1	~200000	1.0x10 ⁻⁶	10 ⁸	5000	2630

Graphene을 생산하기 위한 방법으로는 기계적 박리법, 화학기상증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 법, Epitaxial 합성법, 화학적 박리법 등이 있으며, 이 중 화학적 박리법을 통한 graphene 생산이 대량생산에 용이하며 다양한 응용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다.

화학적 박리법은 흑연 (graphite) 의 산화 (oxidation) - 환원 (reduction) 특성을 활용한 방법이다.

먼저 graphite을 oxidation시켜 graphite oxide을 제작한다. graphite oxide를 제작하는 방법으로는 graphite를 과량의 KClO_3 에 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution을 이용하여 산화시키는 Staudenmaier method와 HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 를 이용하는 Hummers method 등이 있다.

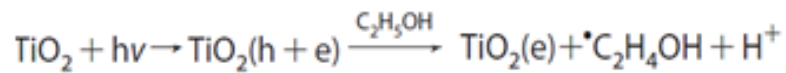
Oxidation 처리 전 graphite은 graphene layer들이 stacking되어 있는 층상 구조였으며, 제조된 graphite oxide 또한 층상 구조를 이루고 있으나, oxidation으로 인해 graphene layer들의 sp^2 네트워크 구조가 부분적으로 파괴되면서 sp^3 결합으로 바뀌고, 다양한 작용기들이 graphene layer의 basal plane과 edge 부분에 공유 결합을 통해 결합을 이루게 되는데 이러한 작용기들 덕분에 graphite oxide의 면간 거리가 늘어남은 물론 hydrophilic해지게 되어 water에서도 좋은 분산성을 가지게 된다.

따라서 graphite oxide를 water에 분산시킨 뒤 초음파 처리해주면 1개의 탄소원자 두께를 가지는 graphene oxide로 쉽게 박리가 가능하다. graphene oxide는 용도에 따라 그 자체로 사용할 수도 있지만, graphene 자체의 물성을 활용하기 위해서는 환원된 산화그래핀 (reduced graphene oxide, rGO) 로 다시 reduction해야 한다. graphene oxide를 reduced graphene oxide로 reduction하는 방법으로는 hydrazine과 같은 reduction agent를 사용하는 방법과 높은 열을 가해주는 방법 등이 있다. 그러나 이러한 환원법들은 유독성 환원제를 사용해야 하거나 많은 에너지를 필요로 하게 되므로 친환경적이지 못하다.

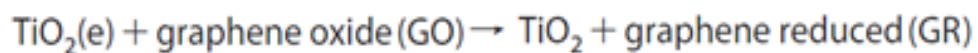
이에 본 연구에서는 TiO_2 광촉매를 이용한 UV-assisted photocatalytic reduction method를 통해 rGO를 합성하여 사용하였다[21-23]. UV-assisted

photocatalytic reduction는 TiO_2 광촉매와 UV irradiation을 통해 GO를 reduction시킬 수 있는 방법으로, 그 과정이 간단하고 유독성 환원제 또는 많은 양의 에너지를 필요로 하지 않아 친환경적이다.

Figure 2.4에 나타나 있듯이, graphene oxide와 TiO_2 를 ethanol에 분산시킨 후 UV를 조사하여 주면 TiO_2 에는 hole과 electron가 생성되는데, 이 때 hole은 electron source인 ethanol과 반응하여 ethoxy radical을 생성하게 되고, 남은 electron은 TiO_2 에 축적되게 된다.



축적된 electron은 graphene oxide의 작용기들과 반응하여 graphene oxide를 reduction시키게 된다.



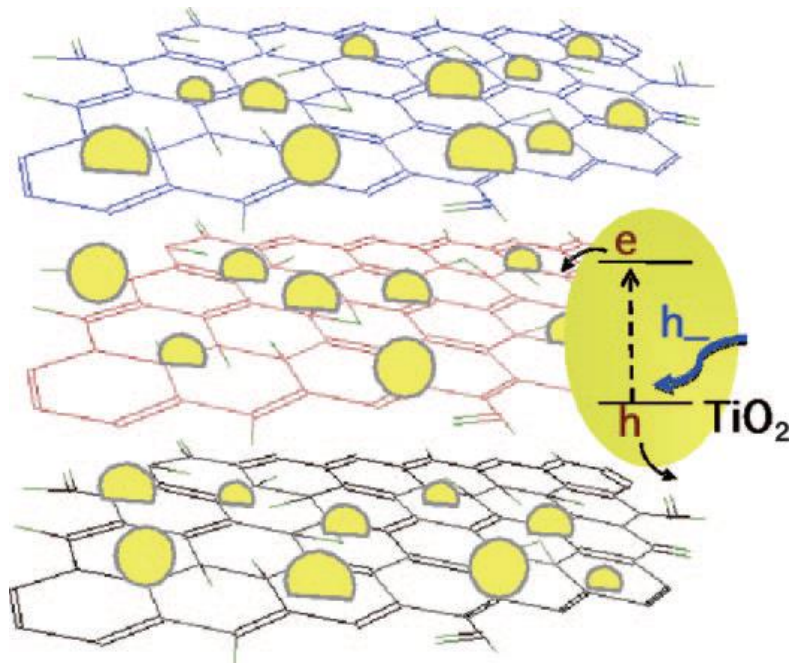


Figure 2.4 TiO_2 -graphene composite and its response under UV-excitation[21]

합성된 rGO sheet에는 TiO_2 일부가 physisorption 형태로 남아있게 되는데, 이러한 TiO_2 는 표면전하를 가지고 있어 hydrophobic한 rGO를 용매 내에서도 안정적으로 분산되어 있을 수 있도록 도와주어 다양한 분야에 응용할 수 있다.

2.2.3 Carbon nanoparticles hybrid

CNT와 graphene은 우수한 기계적·전기적·열적 물성에도 불구하고 van der Waals attraction으로 인하여 서로 aggregation 또는 stacking하려는 특성때문에 용매 내에서 분산시키기 매우 어려우며, 이는 추후 composites의 성능에 악영향을 미치게 된다. 따라서, 이를 방지하고자 CNT 또는 graphene 대신 분산성이 더 좋은 표면개질한 CNT를 사용하거나, Graphene Oxide (GO) 를 사용하기도 한다.

그러나 이외에도 극성 용매 내에서도 좋은 분산성을 유지할 수 있는 또 다른 방법으로 $\pi-\pi$ interaction에 대한 연구도 진행되고 있다. CNT와 graphene 표면의 aromatic region에는 π -conjugation 구조가 있으며 이러한 π -conjugation 구조끼리 π -stacking이 발생하여 Figure 2.5와 같이 $\pi-\pi$ interaction이 존재하게 된다. 따라서, 이를 이용하여 CNT와 graphene을 hybridization시키면 Figure 2.6과 같이 CNT와 graphene은 서로간의 3D network hybrid 구조를 형성하여 용매 내에서 aggregation 또는 restacking되는 것을 방지하게 되므로 CNT와 graphene이 안정적으로 분산될 수 있으며, 3D network 구조를 통해 기계적·전기적·열적 물성에 synergy effect를 가져올 수 있다[17-20].

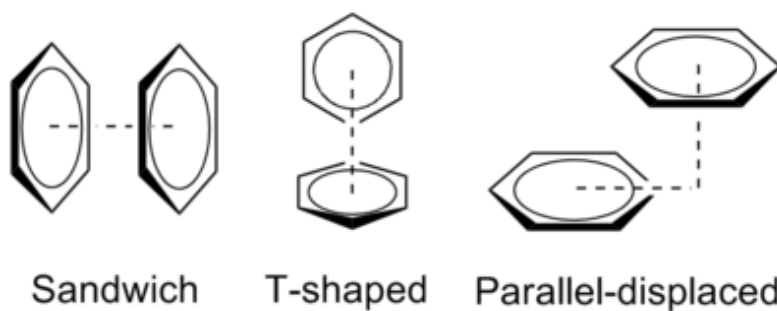


Figure 2.5 Representative conformations of $\pi-\pi$ interaction

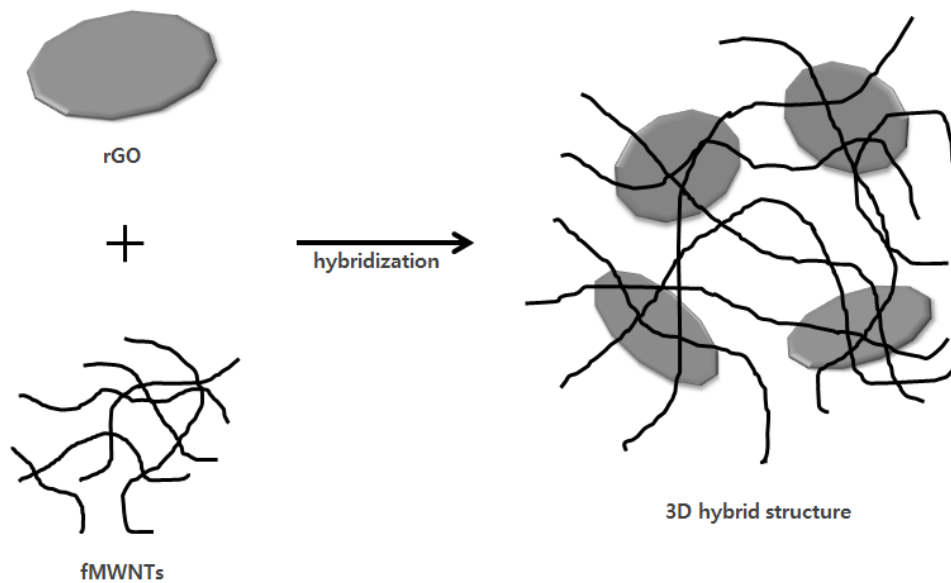


Figure 2.6 Schematic illustration of fMWNTs-rGO 3D hybrid structure

그러나 기존의 $\pi-\pi$ interaction을 통한 hybridization은 대부분 CNT와 graphene의 분산 안정성으로 인해 CNT와 graphene을 1:1 비율로 사용하거나[17], 또는 CNT를 GO와 hybridization하되 CNT 비율 이상의 GO의 비율을 사용하는 방법[18]과 반대로 표면개질한 CNT를 graphene과 hybridization하되 graphene 비율 이상의 표면개질한 CNT를 사용하는 방법[19], 그리고 fMWNTs와 GO를 사용하는[20] 등의 제한이 있다. 따라서 이에 대해 더 많은 연구가 필요하다.

3. Experimental

3.1 Preparation of shear thickening fluid

이번 연구에 사용된 STF는 silica nanoparticles와 polyethylene glycol (PEG)로 구성된 colloidal suspension으로, SiO₂ 68 wt%, PEG 32 wt%의 농도로 제조되었다.

3.1.1 Materials

silica (spherical, powder, diameter: 50 nm) 는 Sukgyung AT Co., Ltd.에서 구입하여 사용하였다.

Dispersion medium으로 사용된 PEG (avg. Mw: 200) 는 삼전화학에서 구입하여 사용하였으며, dispersion medium으로 PEG200을 선택된 이유는 PEG200이 ethylene glycol (EG) 보다 열 안정성이 좋고 휘발성이 적어, 차후 방호소재로 직물에 적용되었을 때 STF의 유변학적 거동을 유지하기 좋기 때문이다. 또한, 기타 PEG (avg. Mw: 200 이상) 는 저온에서 액상으로 존재하지 못하고 응고되어버리기 때문에 방호소재로의 응용에 알맞지 않다.

STF 내에서 각 나노입자들의 분산성 향상을 위한 diluent로는 휘발성이 좋은 methanol을 삼전화학에서 구입하여 사용하였다. 일반적으로 silica nanoparticles은 methanol보다 ethanol에서의 분산성이 더 좋지만, PEG200이 methanol보다 ethanol과 더 azeotropic하므로 이번 연구에서는 methanol이 사용되었다.

3.1.2 Fabrication of shear thickening fluid

STF를 만드는데 있어서 가장 중요한 점은 분산성을 향상시키는 것이다. 이를 위하여 먼저 silica powder를 homogenizer와 sonicator를 이용하여 methanol에 분산시킨다. 이때, methanol의 양은 전체 STF의 4배 정도를 사용하며, silica는 한번에 모두 넣지 않고, 전체 silica 양의 25 %씩 4번에 걸쳐 나눠 넣어주면서 homogenizer와 sonicator를 이용하여 각각 0.5 시간 동안 고르게 분산시킨다. 완성된 suspension에 dispersion medium인 PEG200을 넣고 다시 homogenizer와 sonicator를 이용하여 각각 0.5 시간 동안 고르게 분산시켜 diluted STF를 제조한다. 완성된 diluted STF는 oil bath에서 80 ℃로 중탕방식으로 stirring하면서 methanol을 완전히 제거하여 최종적으로 STF를 제조하였다. 제조과정의 모식도는 Figure 3.1에 나타내었다.

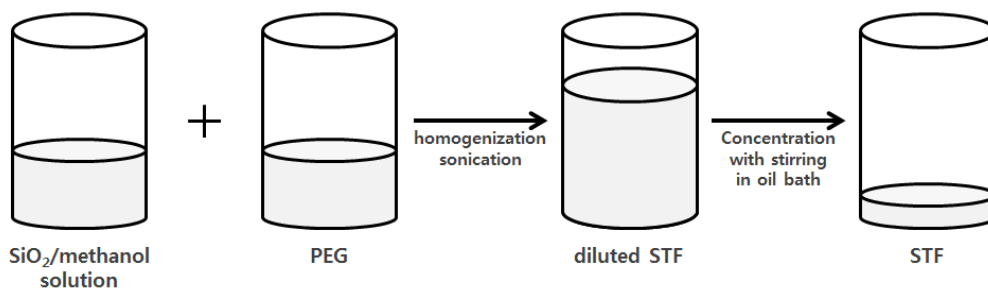


Figure 3.1 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid

3.2 Preparation of functionalized MWNTs

3.2.1 Materials

MWNTs (diameter: 10~20 nm, length: 10~20 μ m) 은 한화 나노텍에서 구입하여 사용하였으며, MWNTs를 표면을 개질하기 위하여 sulfuric acid (H_2SO_4 , 95 %) 와 nitric acid (HNO_3 , 60 %) 를 삼전화학에서 구입하여 사용하였다.

3.2.2 Functionalization of MWNTs

MWNTs의 표면에 표면에 남아있는 금속 촉매 등의 불순물을 제거하고 기능기를 도입하기 위하여, MWNTs 0.3 g을 H_2SO_4 (95 %) 과 HNO_3 (60 %) mixed solution (1:1 volume ratio) 400 ml에 넣고 2 시간 동안 초음파 분산시킨 후, Figure 3.2과 같이 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 reflux system 하에서 stirring하였다.

이렇게 얻어진 functionalized MWNTs (fMWNTs) 의 산을 수세하기 위해 다량의 증류수에 0.5 시간 동안 초음파 분산시킨 후, membrane filter (mixed cellulose ester membrane, pore size: 0.2 μ m, diameter: 47 mm) 를 이용하여 vacuum filtration 처리하였으며, 이 과정을 pH의 변화가 없을 때까지 반복하였다.

이와 같은 수세과정을 통해 산이 모두 제거되면, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 vacuum drying하여 잔류 water를 완전히 제거하여 최종적으로 Figure 3.3과 같이 불순물이 제거되고 기능기가 부여된 fMWNTs를 제조하였다.

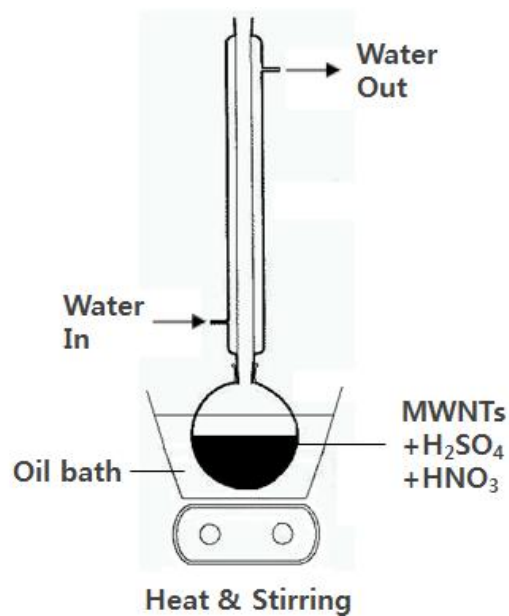


Figure 3.2 Schematic illustration of reflux system

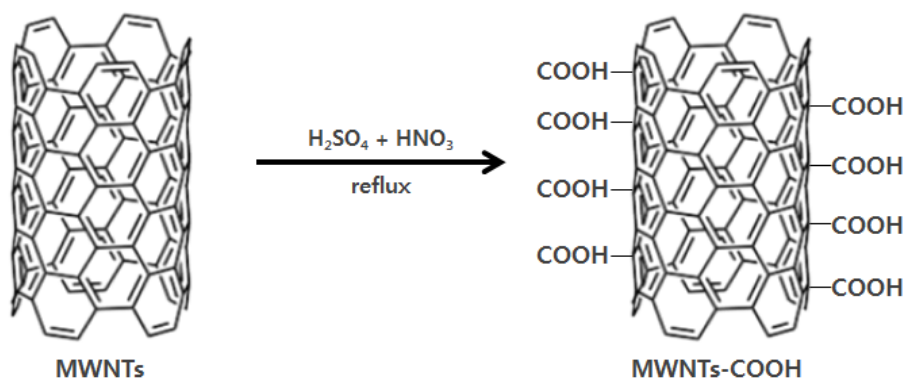


Figure 3.3 Schematic illustration of functionalization of MWNTs

3.3 Preparation of reduced graphene oxide

3.3.1 Materials

GO는 0.5 ~ 5 μm 의 particle size를 가지는 aqueous solution (6.2 mg/mL)을 Graphene supermarket에서 구입하여 사용하였다. GO를 환원시키기 위하여 사용된 TiO_2 (anatase, 5 nm)는 CNVISION CO., LTD.에서 구입하였으며, ethanol은 삼전화학에서 구입하여 사용하였다.

3.3.2 Fabrication of reduced graphene oxide

rGO를 제조하기 위하여, GO solution을 증류수를 이용하여 0.5 mg/ml로 희석시킨 뒤, 100 ml를 원심 분리하여 water를 제거하고, 침전물을 다시 ethanol에 0.5 시간 동안 초음파 분산시킨 후, TiO_2 를 100 mg을 넣고 다시 0.5 시간 동안 초음파 분산을 시킨다.

준비된 GO/ethanol solution을 UV-irradiation system (USHIO SP-9, 200W Deep UV Lamp)을 통해 8 시간 동안 UV photocatalytic reduction하였으며, reduction 중 electron source로 사용된 ethanol은 계속해서 보충하여 주었다. 최종적으로 Figure 3.4과 같이 GO를 rGO로 reduction하였다.

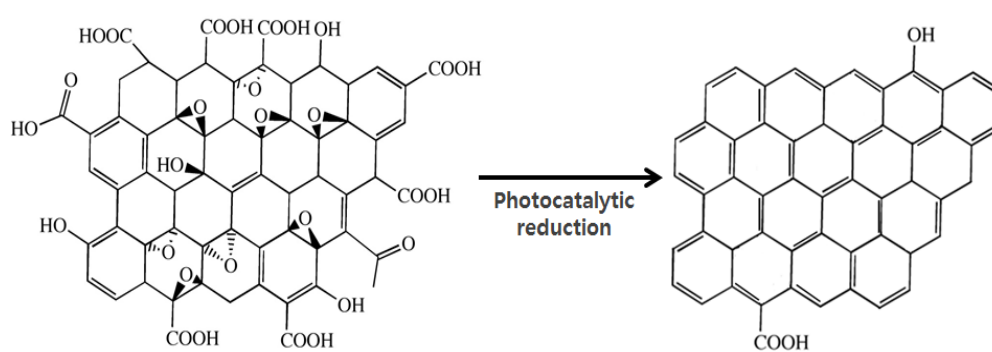


Figure 3.4 Schematic illustration of photocatalytic reduction of GO

3.4 Preparation of carbon nanoparticles hybrid

앞서 준비된 rGO/ethanol solution을 원심 분리하여 ethanol은 제거하고, 침전물을 methanol 100 ml에 0.5 시간 동안 초음파 분산시켜 rGO/methanol solution을 제조한다. 또한, 앞서 준비된 fMWNTs 50 mg도 methanol 100 ml에 분산시켜 fMWNTs/methanol solution을 제조한다. 준비된 각각의 solution을 각 비율 (1:2, 2:1, 1:1)에 맞게 섞어주어 hybrid/methanol solution을 제조한다. 제조과정의 모식도는 Figure 3.5에 나타내었다.

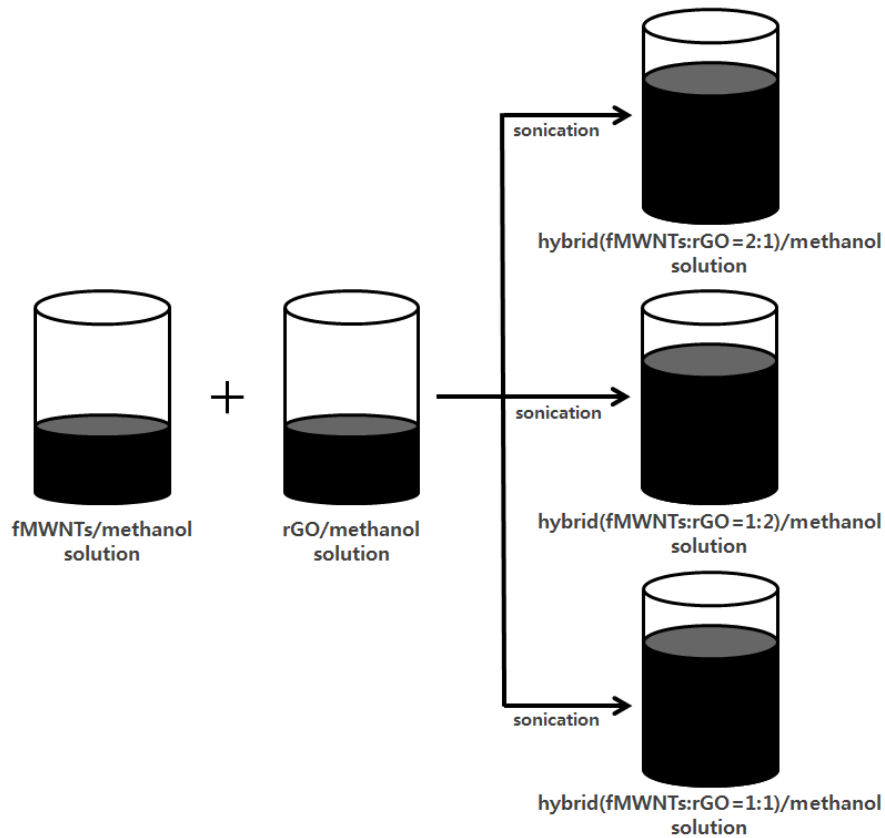


Figure 3.5 Schematic illustration of fabrication of fMWNTs-rGO hybrid

3.5 Preparation of shear thickening fluid with carbon nanoparticles

각각의 Carbon nanoparticles이 STF의 전단농화 거동에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해 C-STF, G-STF와 H-STF를 각각 제조하였다.

C-STF는 앞서 준비된 fMWNTs를 methanol에 고르게 분산시킨 뒤, 이를 앞서 제조한 diluted STF에 0.005 wt%를 넣고, homogenizer와 sonicator를 이용하여 각각 0.5 시간 동안 고르게 분산시켜 diluted C-STF를 제조한다. 완성된 diluted C-STF는 oil bath에서 80 °C로 중탕방식으로 stirring하면서 methanol을 완전히 제거하여 최종적으로 C-STF를 제조하였다. 제조과정의 모식도는 Figure 3.6에 나타내었다.

G-STF는 앞서 준비된 rGO/ethanol solution을 원심 분리하여 ethanol은 제거하고, 침전물을 methanol에 고르게 분산시킨 뒤, 이를 앞서 제조한 diluted STF에 0.005 wt%를 넣고, homogenizer와 sonicator를 이용하여 각각 0.5 시간 동안 고르게 분산시켜 diluted G-STF를 제조한다. 완성된 diluted G-STF는 oil bath에서 80 °C로 중탕방식으로 stirring하면서 methanol을 완전히 제거하여 최종적으로 G-STF를 제조하였다. 제조과정의 모식도는 Figure 3.7에 나타내었다.

H-STF는 앞서 제조한 diluted STF에 각 비율 (1:2, 2:1, 1:1) 별로 제조한 hybrid/methanol solution을 함량 별로 각각 0.001 wt%, 0.005 wt%, 0.001 wt%씩 넣어준 뒤, homogenizer와 sonicator를 이용하여 각각 0.5 시간 동안 고르게 분산시켜 diluted H-STF를 제조한다. 완성된 diluted H-STF는 oil bath에서 80 °C로 중탕방식으로 stirring하면서 methanol을 완전히 제거하여 최종적으로 H-STF를 제조하였다. 제조과정의 모식도는 Figure 3.8에 나타내었다.

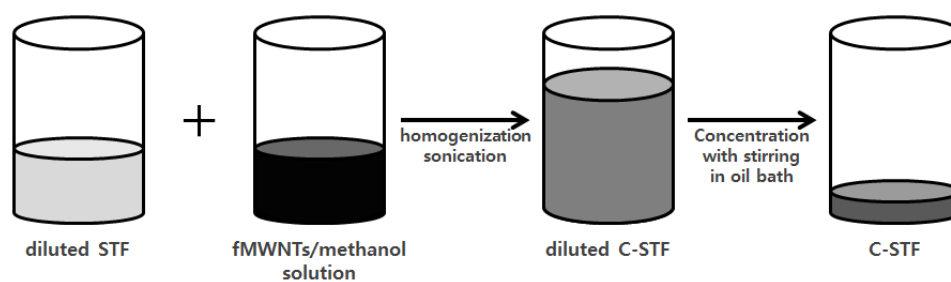


Figure 3.6 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid with fMWNTs

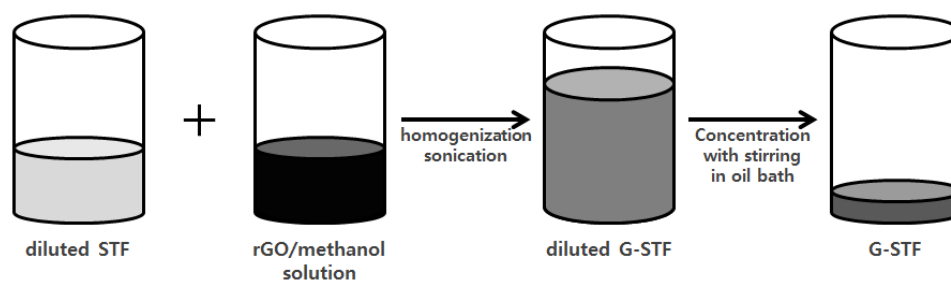


Figure 3.7 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid with rGO

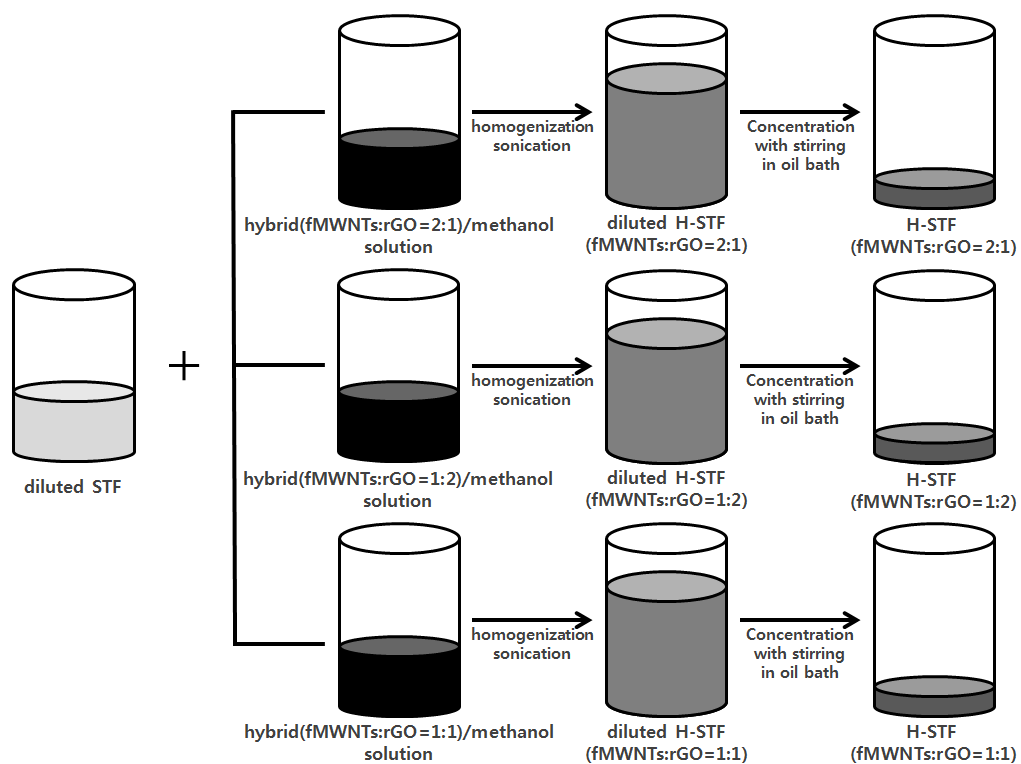


Figure 3.8 Schematic illustration of fabrication of shear thickening fluid with fMWNTs-rGO hybrid

3.6 Preparation of shear thickening fluid with different nanoparticles

fMWNTs, rGO와는 달리 최소한의 aspect ratio를 가지며 silica와의 interaction이 적은 nanoparticles이 STF에 미치는 영향을 알아보기 위해, spherical shape를 가지며 silica와의 interaction이 적은 Fe_3O_4 를 H-STF에 분산시켜 H-STF/ Fe_3O_4 를 제조하였다.

3.6.1 Materials

Fe_3O_4 (spherical, powder, particle size: ~50 nm) 는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

3.6.2 Fabrication of shear thickening fluid with different nanoparticles

Fe_3O_4 를 각각 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%씩 methanol에 고르게 분산시킨 뒤, 이를 앞서 제조한 diluted H-STF에 넣고, homogenizer와 sonicator를 이용하여 각각 0.5 시간 동안 고르게 분산시켜 diluted H-STF/ Fe_3O_4 를 제조한다. 완성된 diluted H-STF/ Fe_3O_4 는 oil bath에서 80 °C로 중탕방식으로 stirring하면서 methanol을 완전히 제거하여 최종적으로 H-STF/ Fe_3O_4 를 제조하였다. 제조과정의 모식도는 Figure 3.9에 나타내었다.

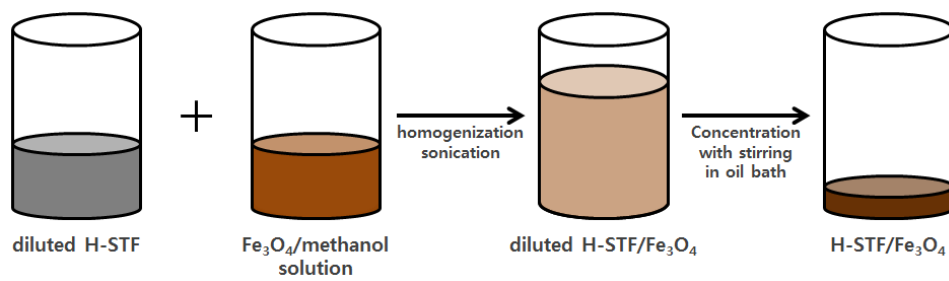


Figure 3.9 Schematic illustration of shear thickening fluid with different nanoparticles

3.7 Characterization

3.7.1 Morphology

MWNTs와 GO, rGO의 모습과 크기를 확인하고, fMWNTs와 rGO가 $\pi - \pi$ interaction에 의해 hybrid 구조를 이루고 있음을 확인하기 위하여, High Resolution - Transmission Electron Microscope(HR-TEM, JEOL JEM-3010)을 통해 TEM image를 관찰하였다.

3.7.2 Chemical analysis

fMWNTs의 화학적 결합을 확인하기 위하여 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR, Nicolet 6700) 을 사용하였다. FT-IR은 분자의 운동 에너지, 특히 진동에너지와 회전에너지의 양자화된 특징을 이용하여 물질 고유의 흡수스펙트럼을 얻어 물질의 구조 및 특수한 작용기를 찾는 데 이용된다. 따라서, FT-IR을 이용하여 MWNTs의 산처리 후의 작용기 변화를 확인하였다.

rGO 표면의 화학적 결합을 확인하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS, AXIS Ultra DLD) 을 사용하였다. XPS는 1000~1500 eV 정도의 에너지를 가지는 X-선을 시료 표면에 조사하여 광전효과(Photoelectric effect) 에 의해 시료 내부 원자의 core level에서 방출되는 전자의 운동에너지를 측정함으로써 시료 표면으로부터 약 10 nm 이내에 존재하는 원소의 종류와 원소의 조성비와 각 원소의 화학결합상태에 대한 분석이 가능하며, 이를 통해 rGO의 환원 정도를 확인하였다.

3.7.3 Rheological properties

각각의 nanoparticles이 STF의 유변학적 거동에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해 rheometer를 이용하였다.

먼저, 앞서 준비한 모든 sample에 대해 rheometer (MCR 301, Anton Paar) 의 plate & plate type (diameter: 20 mm) 의 geometry를 이용하여 shear rate에 따른 viscosity의 변화를 측정하였다. 측정온도는 25 °C 이고, plate와 plate의 gap은 0.1 mm이며, 모든 sample의 shear rate 측정 범위는 1 ~ 1000 s⁻¹이다. 실제 측정 전 sample loading 시의 초기 응력을 제거하기 위해 0.1 s⁻¹로 1 분 동안 pre shear를 적용하였다.

다음으로 high shear rate 범위에서 nanoparticles이 분산된 STF의 유변학적 거동에 대하여 더 자세히 알아보기 위해 rheometer (AR2000, TA Instruments) 의 cone & plate type (1°, diameter: 20 mm) 의 geometry를 이용하여 shear rate에 따른 viscosity의 변화를 측정하였다. 측정온도는 25 °C 이고, cone과 plate의 gap은 0.029 mm이며, 모든 sample의 shear rate 측정 범위는 1 ~ 1000 s⁻¹이다. 실제 측정 전 sample loading 시의 초기 응력을 제거하기 위해 0.1 s⁻¹로 1 분 동안 pre shear를 적용하였다.

4. Results and discussions

4.1 Functionalization of MWNTs

MWNTs의 morphology를 확인하고자 HR-TEM를 측정하였으며, 이를 Figure 4.1에 나타내었다. HR-TEM image를 통해 MWNTs는 다중벽으로 이루어져 있으며, diameter가 10 ~ 20 nm임을 확인할 수 있었다.

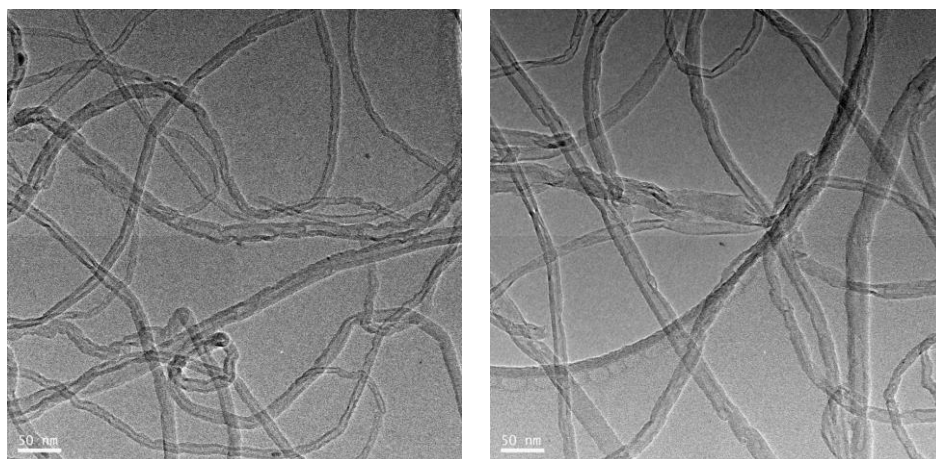


Figure 4.1 HR-TEM images of MWNTs

MWNTs를 산처리하여 얻은 fMWNTs의 화학적 결합구조를 알아보기 위하여 FT-IR을 측정하였고, 이를 Figure 4.2에 나타내었다. fMWNTs의 IR spectrum을 살펴보면, 기존의 MWNTs의 main chain에 존재하는 -CH group, C=C group에 의해 2918 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} 에서 각각 peak가 확인되었으며, 산처리 후 생성된 hydroxyl group의 -OH group에 의해 3447 cm^{-1} 에서 peak가 확인되었으며, 마찬가지로 산처리 후 생성된 carboxyl group의 C=O group과 C-O group에 의해 1633 cm^{-1} 와 1108 cm^{-1} 에서 각각 peak가 확인되었다.

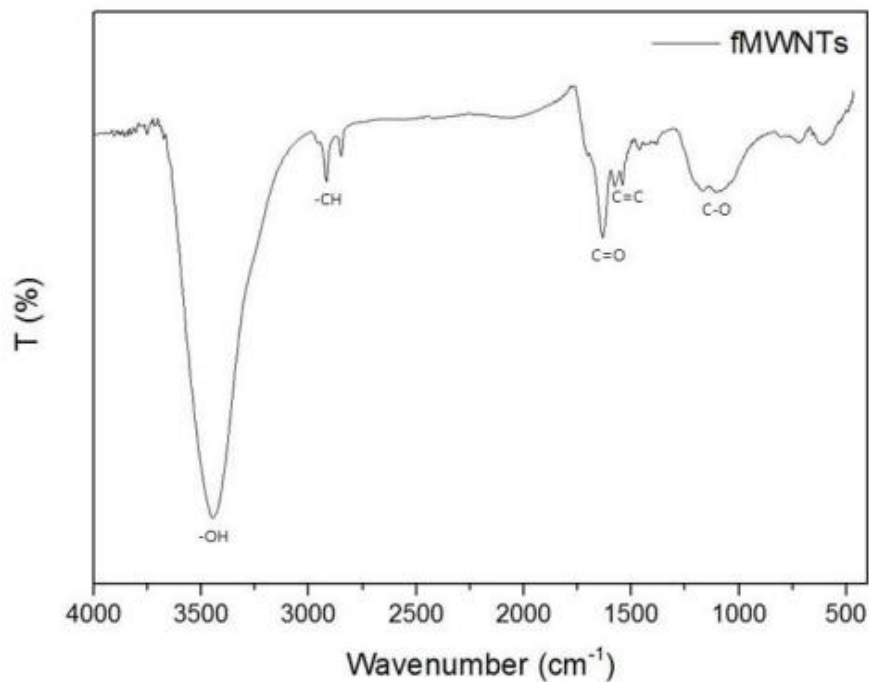


Figure 4.2 FT-IR spectroscopic analysis of fMWNTs

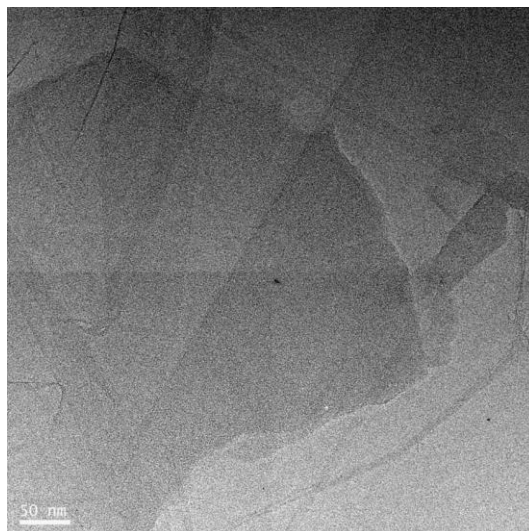
4.2 Reduced graphene oxide

Reduction 전의 GO와 Reduction 후의 rGO에 대한 morphology를 확인하기 위해 HR-TEM를 측정하였으며, 이를 Figure 4.3에 나타내었다.

Figure 4.3 (a) 는 GO의 morphology를 나타내고 있으며, 이로부터 GO는 multi-layer의 graphite와는 달리 one-layer로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Figure 4.3 (b) 는 rGO의 morphology를 나타내고 있으며, TiO₂ 광촉매를 이용한 UV-assisted photocatalytic reduction 결과로 graphene sheet 표면에 TiO₂가 일부 남아있음이 확인되었다.

이러한 TiO₂는 physisorption 형태로 rGO와 결합하고 있으며, 표면전하를 가지고 있어 rGO가 용매 내에서도 안정적으로 분산되어 있을 수 있도록 도와주므로[21], 다양한 분야로의 응용이 가능하다.

(a)



(b)

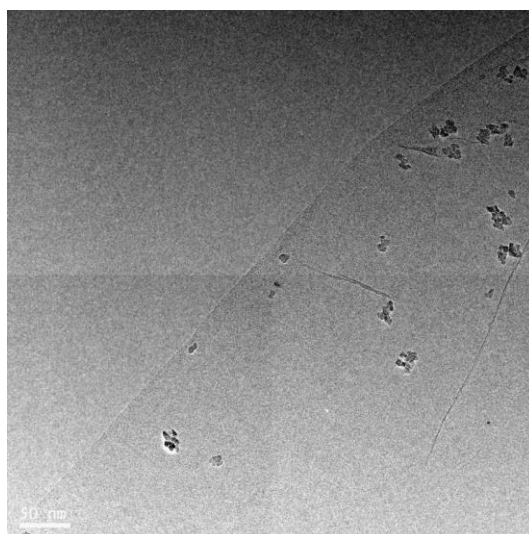


Figure 4.3 HR-TEM images of (a) graphene oxide (GO) and
(b) reduced graphene oxide (rGO)

GO에서 rGO로 Reduction됨에 따른 색 변화를 Figure 4.4에 나타내었다. reduction 전, GO는 연한 갈색을 띄고 있으며 UV가 조사되어 reduction이 진행됨에 따라 조금씩 색이 진해져 8시간이 지난 후에는 완전한 검은색으로 변한 것을 볼 수 있다. 이는 rGO가 모든 파장의 빛을 흡수하여 검은색이 나타나는 것이며, 이로부터 rGO로 reduction이 완료되었음을 알 수 있다.

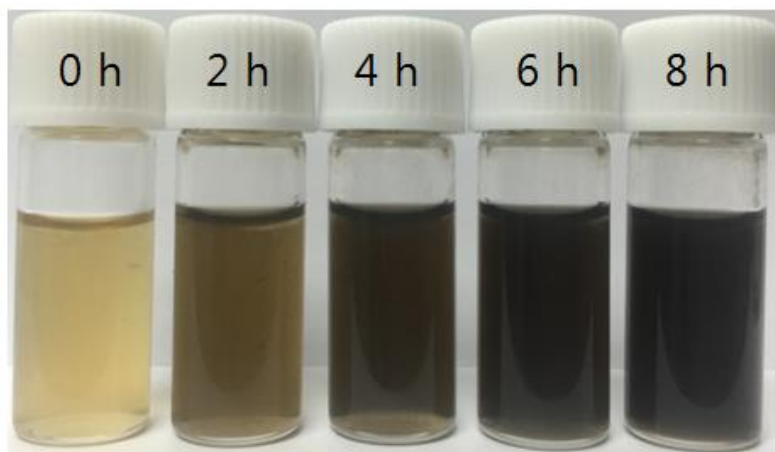
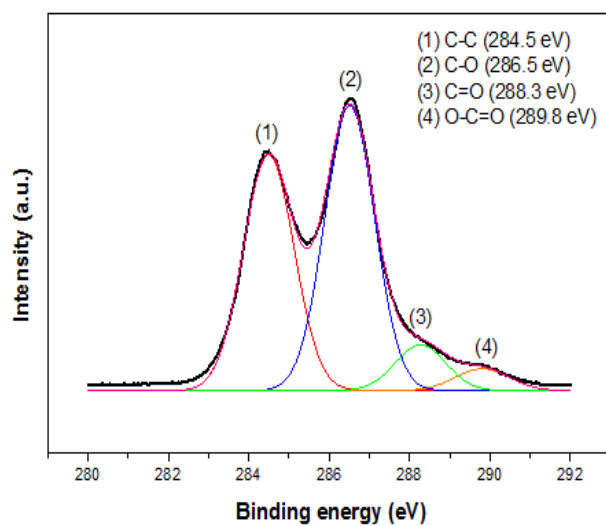


Figure 4.4 Photograph of the color change of rGO

Reduction 전의 GO와 Reduction 후의 rGO의 화학적 결합을 각각 XPS를 통해 확인하였으며, 이를 Figure 4.5에 나타내었다. 먼저 Figure 4.5 (a) 는 GO의 C1s spectrum를 나타내고 있으며, 총 4개의 peak로 deconvolution되었다. 284.5 eV에서의 peak는 C-C bond의 탄소 원자에 의해 나타나고 있으며, 286.5 eV, 288.3 eV, 289.9 eV에서의 peak는 각각 C-O bond의 탄소, carbonyl bond (C=O) 의 탄소, carboxylates bond (O-C=O) 의 탄소에 의해 나타나고 있다. Figure 4.5 (b) 는 rGO의 C1s spectrum를 나타내고 있으며, 마찬가지로 총 4개의 peak로 deconvolution되었다. 284.9 eV에서의 peak는 C-C bond의 탄소 원자에 의해 나타나고 있으며, 287.0 eV, 288.9 eV, 290.9 eV에서의 peak는 각각 C-O bond의 탄소, carbonyl bond (C=O) 의 탄소, carboxylates bond (O-C=O) 의 탄소에 의해 나타나고 있다.

두 C1s spectra의 각 peak로부터 알 수 있듯이 GO에서는 graphite가 oxidation되면서 생성된 hydroxyl group, epoxy group, ketone group과 carboxyl group들의 C-O bond, carbonyl bond (C=O), carboxylates bond (O-C=O) 에 있는 탄소 원자에 의한 peak가 상대적으로 강하게 나타나게 된다. 그러나 reduction이 완료된 rGO의 경우, hydroxyl group, epoxy group, ketone group과 carboxyl group가 줄어들게 되며, 그에 따라 C-O bond, carbonyl bond (C=O), carboxylates bond (O-C=O) 에 있는 탄소 원자에 의한 peak도 상대적으로 약해지게 되며, 이로부터 rGO의 환원이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

(a)



(b)

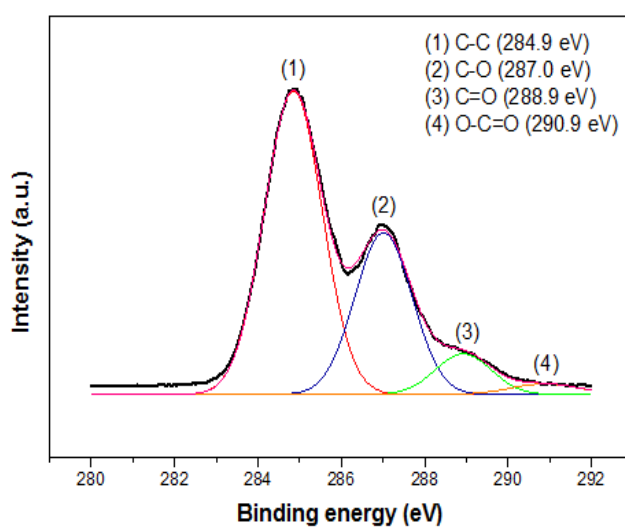


Figure 4.5 C1s XPS spectra of (a) graphene oxide (GO) and (b) reduced graphene oxide (rGO)

4.3 Hybridization of carbon nanoparticles

fMWNTs-rGO hybridization을 확인하기 위해 HR-TEM을 측정하였으며, 이를 Figure 4.6에 나타내었다. HR-TEM image를 통해 rGO 표면에 fMWNTs가 분산되어 있음을 관찰할 수 있는데, 이로부터 fMWNTs와 rGO 사이에 $\pi-\pi$ interaction이 발생하여 fMWNTs와 rGO의 3D hybrid network 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.

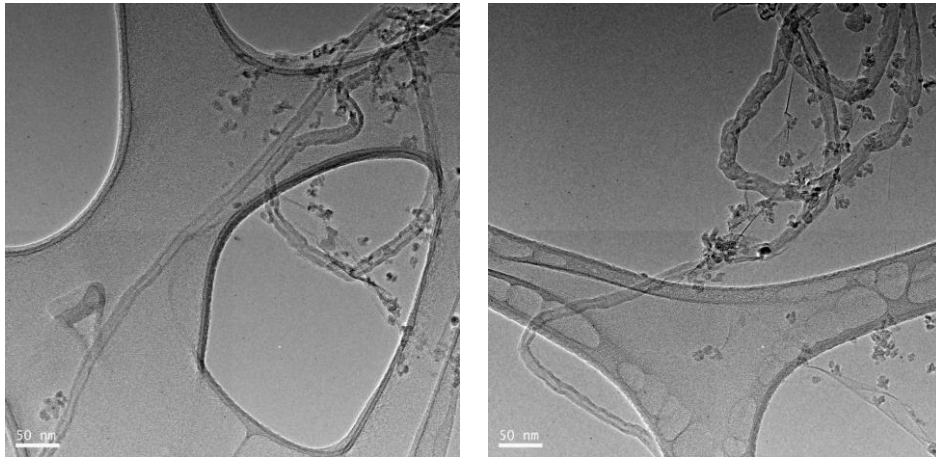


Figure 4.6 HR-TEM images of hybridization of fMWNTs and rGO

4.4 Shear thickening fluid with different nanoparticles

각각의 nanoparticles가 분산된 STF의 photograph를 Figure 4.7에 나타내었다. Photograph에서 볼 수 있듯이 각 nanoparticles 모두 STF 내에 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

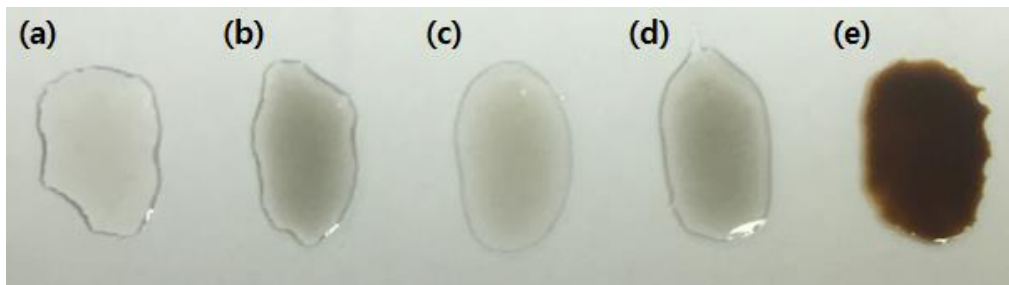


Figure 4.7 Photograph of (a) STF, (b) C-STF (0.005 wt%), (c) G-STF (0.005 wt%), (d) H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) and (e) H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe_3O_4 (1 wt%)

4.5 The effect of adding nanoparticles on shear thickening behavior

4.5.1 The effect of adding carbon nanoparticles on shear thickening behavior

Carbon nanoparticles에 따른 STF의 전단농화 거동의 변화를 알아보기 위해 fMWNTs, rGO, fMWNTs-rGO hybrid를 각각 STF에 분산시킨 후, 그에 따른 유변물성을 측정하였다. 이 때 fMWNTs-rGO hybrid는 여러 비율 (1:2, 2:1, 1:1) 로 제조하여 각 비율과 함량에 따른 전단농화 거동의 변화에 대해서도 알아보았다.

Figure 4.8은 hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) 을, Figure 4.9은 hybrid (fMWNTs:rGO = 2:1) 을, Figure 4.10은 hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1) 을 각각 0.001 wt%, 0.005 wt%, 0.01 wt% 씩 STF에 분산시켰을 때 나타나는 전단농화 특성이다.

먼저, 3가지 비율에서 모두 hybrid의 함량이 증가할수록 전체적으로 점도가 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 hybrid의 첨가에 따른 weight fraction의 증가에 의한 것으로 보인다.

또한, hybrid의 함량이 0.01 wt% 이하에서는 3가지 비율에서 모두 hybrid의 함량이 증가할수록 전단농화 특성이 향상되고, Table 4.1에 나타난 것과 같이 전단농화가 나타나는 개시점이 더 낮은 shear rate 지점으로 앞당겨 지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 CNT나 graphene과 같은 carbon nanoparticles와 silica 사이에 interaction, 그리고 CNT와 graphene이 가지는 큰 aspect ratio로 설명할 수 있다[16]. silica와 interaction을 가지고 있는 1D인 fMWNTs와 2D인 rGO는 모두 aspect ratio가 큰 carbon nanoparticles이며, 두 carbon nanoparticles을 hybridization하여 3D hybrid network 구조를 형성하였을 경우 그 aspect ratio는 더욱 커지게 된다. 이에 따라 hybrid의 hydrodynamic diameter 또한 더욱 증가하게 되며, 더 많은 silica와의 interaction이 가능하다. 따라서 shear rate가 증가할 때 hybrid는 silica의 aggregation을 도와 silica의 hydrocluster 형성이 더욱 크고 빠르게

일어나도록 도와준다. 따라서, 적은 양의 hybrid로도 전단농화 거동을 향상시키고, 개시점도 더 낮은 shear rate 지점으로 앞당길 수 있다.

그러나 이러한 현상은 hybrid의 비율에 따라 그 정도가 다르게 나타나는데, hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) 과 hybrid (fMWNTs:rGO = 2:1) 은 전단농화 특성과 개시점이 유사하게 나타나는데 비해, hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1) 에서는 더욱 향상된 전단농화 특성이 나타났으며 전단농화 개시점 또한 더욱 낮은 shear rate에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) 과 hybrid (fMWNTs:rGO = 2:1) 같은 경우, 과잉의 fMWNTs 또는 rGO는 reaggregation이 다시 조금씩 진행되며 이로 인해 carbon nanoparticles의 cluster가 형성되고, 3D hybrid 구조의 hydrodynamic diameter가 감소하여, 결과적으로는 silica와의 interaction이 감소하기 때문에 전단농화 특성 또한 감소하고, 전단농화 개시점 또한 높은 shear rate로 이동한 것으로 보인다.

마지막으로 hybrid의 함량이 0.01wt% 이상이 될 경우, STF는 전단농화 거동이 나타나지 않고 전단담화 거동만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 hybrid가 일정 농도 이상에서는 hybrid와 silica 간의 interaction 외에 hybrid와 hybrid 간의 interaction이 증가하여 hybrid의 cluster가 더욱 많이 형성되고, 이는 전체적으로 silica의 hydrocluster 형성에 대해 결함으로 작용하여 hydrocluster 형성을 방해하기 때문에 전단농화 거동이 나타나지 않은 것으로 보인다.

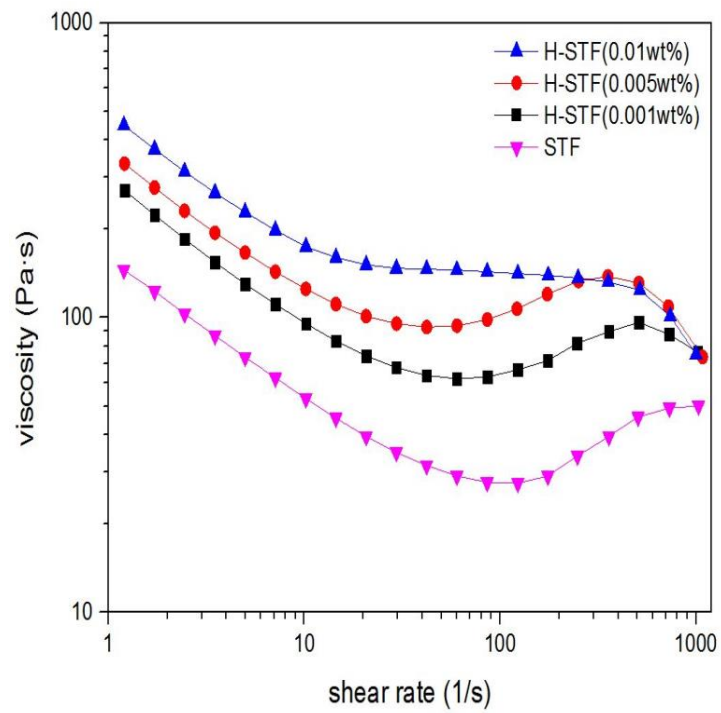


Figure 4.8 Viscosity versus shear rate of STF containing different hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) content

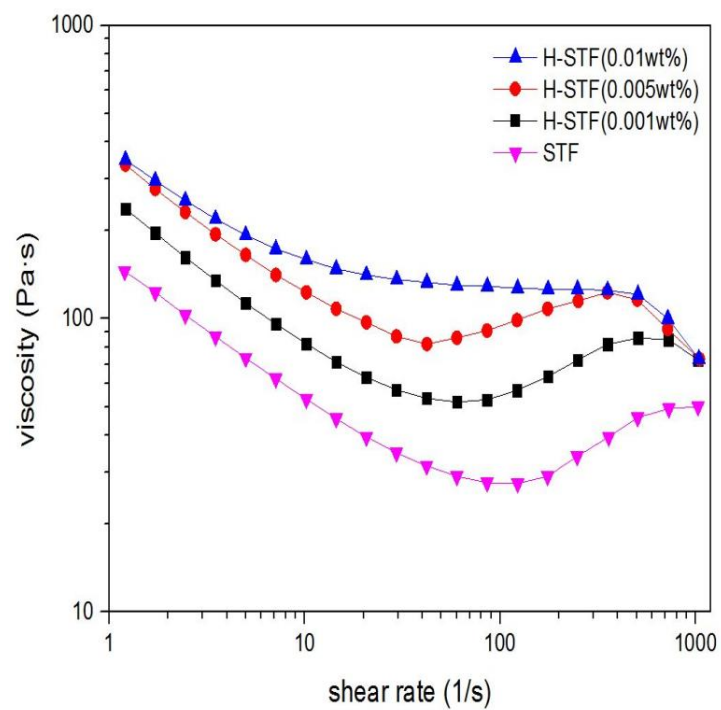


Figure 4.9 Viscosity versus shear rate of STF containing different hybrid (fMWNTs:rGO = 2:1) content

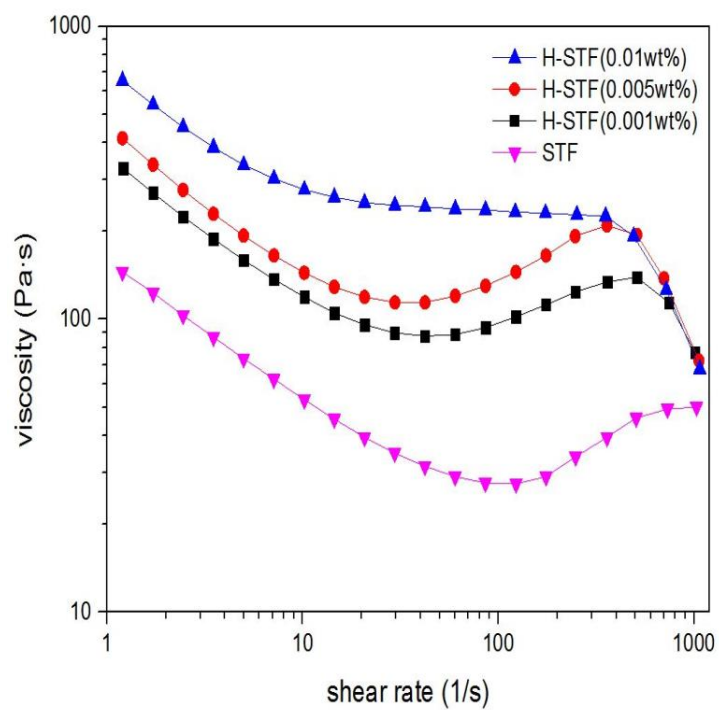


Figure 4.10 Viscosity versus shear rate of STF containing different hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1) content

Table 4.1 Critical shear rate of H-STF at different hybrid ratio and content

	Critical shear rate (1/s)
STF	123
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 2:1, 0.001 wt%)	60.1
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 2:1, 0.005 wt%)	42.2
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:2, 0.001 wt%)	60.1
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:2, 0.005 wt%)	42.2
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.001 wt%)	42.1
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%)	29.6

Table 4.1의 H-STF의 hybrid 비율과 함량에 따른 전단농화 개시점에 대한 비교를 Figure 4.11에 나타내었으며, 이를 통해 전체 sample 중 hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1) 를 사용한 H-STF가 가장 빠른 전단농화 개시점을 가지는 것을 확인할 수 있다.

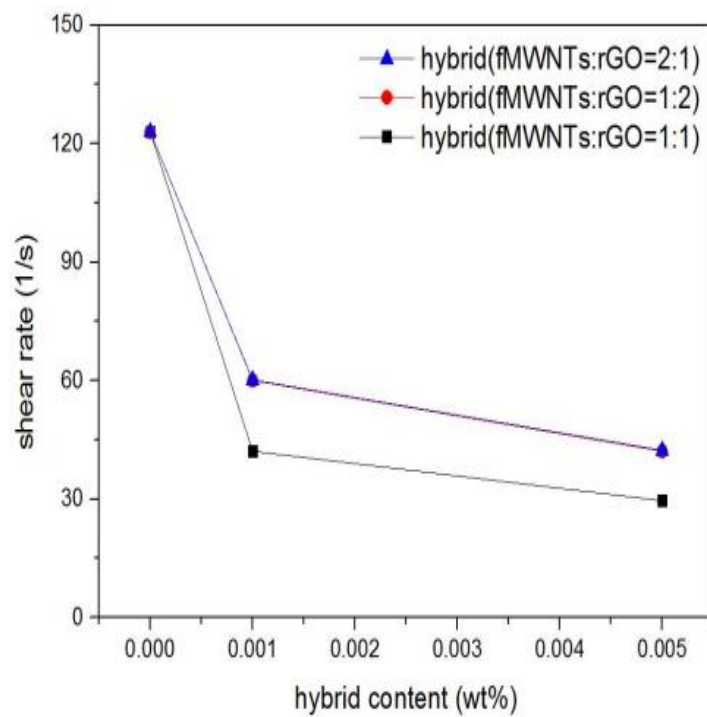


Figure 4.11 Critical shear rate of H-STF at different hybrid ratio and content

Figure 4.12는 STF에 fMWNTs, rGO, 그리고 각 비율에 따른 fMWNTs-rGO hybrid를 각각 0.005 wt% 분산시켰을 때 나타나는 전단농화 특성이다.

H-STF의 경우, 모든 hybrid 비율에서 fMWNTs 또는 rGO만 넣어준 경우보다 전단농화 특성이 더욱 향상되었으며, 전단농화 개시점 또한 더 낮은 shear rate로 이동한 것을 볼 수 있는데, 이는 fMWNTs 또는 rGO와 3D hybrid 구조의 aspect ratio의 차이와 분산성의 차이 때문인 것으로 보인다.

1D인 fMWNTs 또는 2D인 rGO의 aspect ratio보다 두 carbon nanoparticles를 hybridization하여 얻은 3D hybrid network 구조의 aspect ratio가 더욱 크며, 이에 따라 hydrodynamic diameter 또한 더욱 크게 증가하게 된다. 따라서 STF 내에서 silica particles와 더 많은 interaction이 가능하게 되며, silica의 hydrocluster 형성을 더욱 빠르고 많이 일어날수 있도록 돕게 되므로, 전단농화 특성이 향상되고 전단농화 개시점 또한 더욱 빨라지는 것으로 보인다.

또한, fMWNTs 또는 rGO만 있을 경우, reaggregation이 다시 조금씩 진행되며 이로 인해 carbon nanoparticles의 cluster가 형성되고, 3D hybrid 구조의 hydrodynamic diameter가 감소하여, 결과적으로는 silica와의 interaction이 감소하기 때문에 전단농화 특성 또한 감소하고, 전단농화 개시점 또한 높은 shear rate로 이동한 것으로 보인다.

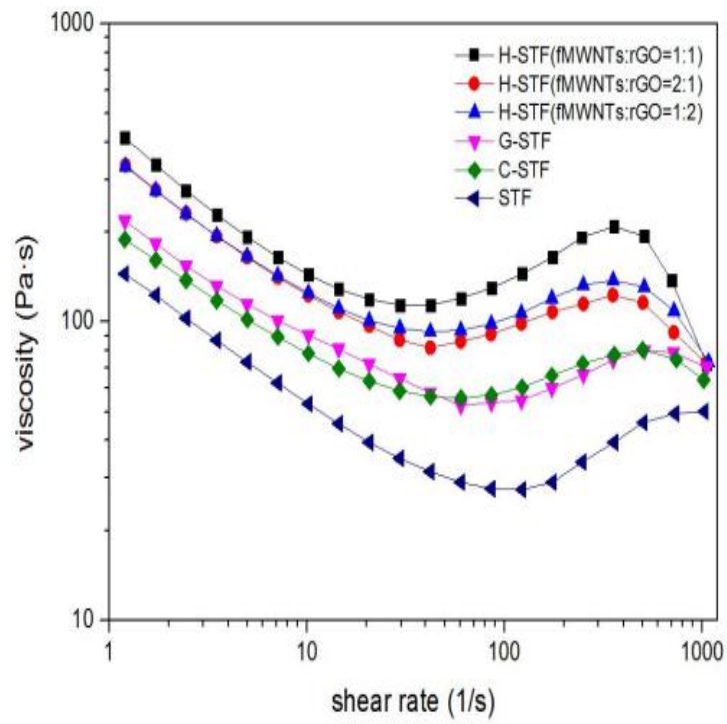


Figure 4.12 Viscosity versus shear rate of STF with different carbon nanoparticles.

4.5.2 The effect of adding different nanoparticles on shear thickening behavior

앞선 연구에서 hybrid와 silica 사이의 interaction, 그리고 hybrid의 큰 aspect ratio로부터 발생하는 큰 hydrodynamic diameter로 인해 STF의 전단농화 거동이 향상됨은 물론 전단농화 개시점 또한 더욱 낮은 shear rate 지점으로 앞당겨진다는 것을 확인하였다.

따라서, fMWNTs, rGO와는 달리 최소한의 aspect ratio를 가지며 silica와의 interaction이 적은 nanoparticles이 STF에 미치는 영향을 알아보기 위해, spherical shape를 가지며 silica와의 interaction이 적은 Fe_3O_4 를 H-STF에 분산시킨 뒤 그에 따른 전단농화 거동을 확인해보았다.

Figure 4.13은 H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) 에 Fe_3O_4 를 각각 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%를 분산시킨 H-STF/ Fe_3O_4 의 전단농화 거동을 나타내고 있다.

먼저, Fe_3O_4 의 함량이 늘어날수록 전체적인 점도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 Fe_3O_4 의 첨가에 따른 weight fraction의 증가에 의한 것으로 보인다.

또한, Fe_3O_4 의 함량이 3 wt% 이하에서는 Fe_3O_4 의 함량이 증가할수록 전단농화 특성이 약해지면서 Table 4.2에 나타난 것과 같이 전단농화 개시점이 더 높은 shear rate로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 Fe_3O_4 nanoparticles이 silica의 hydrocluster 형성을 방해하기 때문인 것으로 보인다.

마지막으로 Fe_3O_4 의 함량이 3 wt% 이상이 될 경우, H-STF/ Fe_3O_4 는 전단농화 거동이 나타나지 않고 전단담화 거동만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Fe_3O_4 의 함량이 증가할수록 silica의 hydrocluster 형성은 더욱 많은 방해를 받다가 3 wt% 이상에서는 전단농화 거동을 나타낼 수 있을 만큼의 최소한의 hydrocluster 형성도 불가능하기 때문인 것으로 보인다.

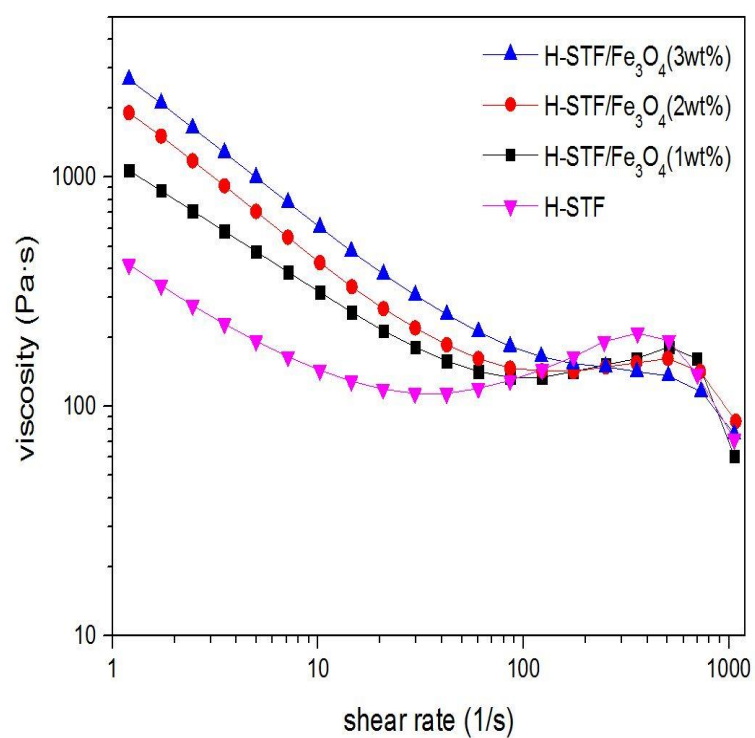


Figure 4.13 Viscosity versus shear rate of H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) with different Fe₃O₄ content

Table 4.2 Critical shear rate of H-STF/ Fe_3O_4 at different Fe_3O_4 content

	Critical shear rate (1/s)
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%)	29.6
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe_3O_4 (1 wt%)	86.2
hybrid-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe_3O_4 (2 wt%)	175

high shear rate 범위에서 앞서 연구한 각각의 sample이 급격한 전단담화 거동을 보이는 현상에 대하여 더 자세히 알아보기 위해 H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe_3O_4 (1 wt%) 를 cone & plate geometry 를 이용하여 shear rate에 따른 viscosity의 변화를 한번 더 측정해보았으며, 이를 Figure 4.14에 나타내었다. cone & plate geometry를 이용하여 측정한 결과, plate & plate geometry와는 달리 high shear rate 구간에서도 급격한 전단담화 거동이 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 plate & plate geometry의 경우 가장자리로 갈수록 strain은 커지는데 비해 gap은 일정하므로 strain의 구배가 발생하지만, cone & plate geometry의 경우 가장자리로 갈수록 strain의 증가와 함께 gap도 함께 증가하므로 strain의 구배가 발생하지 않기 때문으로 보인다.

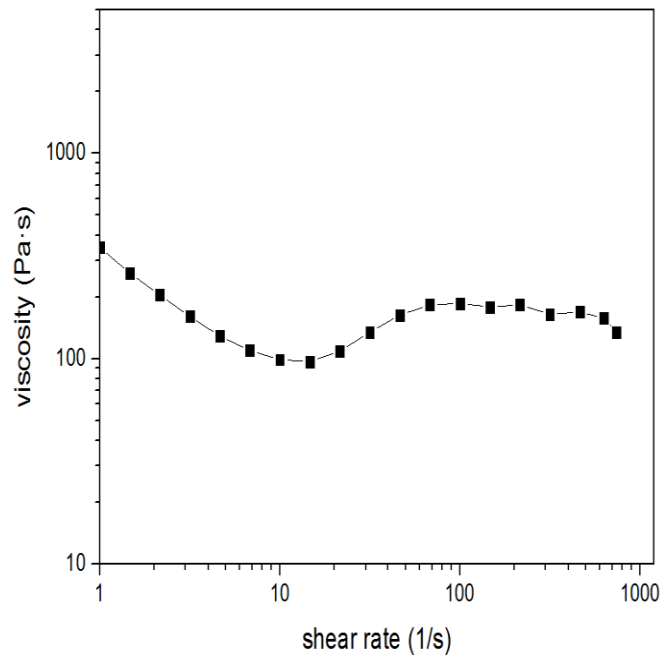


Figure 4.14 Viscosity versus shear rate of H-STF (fMWNTs:rGO = 1:1, 0.005 wt%) / Fe_3O_4 (1 wt%) by cone & plate geometry

5. Conclusions

본 연구에서는 nanoparticles의 종류에 따른 STF의 전단농화 거동의 변화를 알아보고자 하였다. 이에 따라 fMWNTs와 rGO, fMWNTs-rGO 3D hybrid를 각각 STF에 분산시켜 그에 따른 전단농화 특성을 알아보았으며, 반대로, fMWNTs 또는 rGO와는 달리 최소한의 aspect ratio를 가지며 silica와의 interaction이 적은 nanoparticles이 STF에 미치는 영향을 알아보기 위해, spherical shape를 가지며 silica와의 interaction이 적은 Fe_3O_4 를 H-STF에 분산시킨 뒤 그에 따른 전단농화 거동을 확인해보았다. 그리고 다음과 같은 결론들을 얻었다.

먼저, H-STF는 모든 hybrid 비율에서 fMWNTs 또는 rGO만 넣어준 경우보다 전단농화 특성이 더욱 향상되었으며 전단농화 개시점 또한 더 낮은 shear rate로 이동한 것을 볼 수 있는데, 이는 fMWNTs 또는 rGO와 3D hybrid 구조의 aspect ratio의 차이와 분산성의 차이 때문인 것으로 보인다.

또한, H-STF의 hybrid의 함량이 0.01 wt% 이하에서는 3가지 비율에서 모두 hybrid의 함량이 증가할수록 STF의 전단농화 특성이 향상되고, 전단농화가 나타나는 개시점이 더 낮은 shear rate 지점으로 앞당겨 지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 fMWNTs 또는 rGO와 같은 carbon nanoparticles와 silica 사이에 interaction, 그리고 aspect ratio가 큰 fMWNTs와 rGO의 hybrid가 가지는 더욱 커진 aspect ratio에 의한 hydrodynamic diameter의 증가에 기인한다. 단, 이러한 현상은 hybrid의 비율에 따라 그 정도가 다르게 나타나는데, hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) 과 hybrid (fMWNTs:rGO = 2:1) 은 전단농화 특성과 개시점이 유사하게 나타나는데 비해, hybrid (fMWNTs:rGO = 1:1) 에서는 더욱 향상된 전단농화 특성이 나타났으며 전단농화 개시점 또한 더욱 낮은 shear rate에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 hybrid (fMWNTs:rGO = 1:2) 과 hybrid (fMWNTs:rGO =

2:1) 같은 경우, 과잉의 fMWNTs 또는 rGO는 reaggregation이 다시 조금씩 진행되며 이로 인해 carbon nanoparticles의 cluster가 형성되고, 3D hybrid 구조의 hydrodynamic diameter가 감소하여, 결과적으로는 silica와의 interaction이 감소하기 때문으로 보인다.

그리고 hybrid의 함량이 0.01 wt% 이상이 될 경우, STF는 전단농화 거동이 나타나지 않고 전단담화 거동만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 hybrid가 일정 농도 이상에서는 hybrid와 silica 간의 interaction 외에 hybrid와 hybrid 간의 interaction이 증가하여 hybrid의 cluster가 더욱 많이 형성되고, 이는 전체적으로 silica의 hydrocluster 형성에 대해 결함으로 작용하여 hydrocluster 형성을 방해하기 때문에 전단농화 거동이 나타나지 않은 것으로 보인다.

H-STF/ Fe_3O_4 는 Fe_3O_4 의 함량이 3 wt% 이하에서는 Fe_3O_4 의 함량이 증가할수록 전단농화 특성이 약해지면서 전단농화 개시점이 더 높은 shear rate로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 Fe_3O_4 nanoparticles이 silica의 hydrocluster 형성을 방해하기 때문인 것으로 보인다.

그리고 Fe_3O_4 의 함량이 3 wt% 이상이 될 경우, H-STF/ Fe_3O_4 는 전단농화 거동이 나타나지 않고 전단담화 거동만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Fe_3O_4 의 함량이 증가할수록 silica의 hydrocluster 형성은 더욱 많은 방해를 받다가 3 wt% 이상에서는 전단농화 거동을 나타낼 수 있을 만큼의 최소한의 hydrocluster 형성도 불가능하기 때문인 것으로 보인다.

6. References

- [1] Park JL, Yoon BI, Paik JG, Kang TJ. Ballistic performance of p-aramid fabrics impregnated with shear thickening fluid; Part I – Effect of laminating sequence. *Textile Research Journal*. 2012;82(6):527-41.
- [2] Decker MJ, Halbach CJ, Nam CH, Wagner NJ, Wetzel ED. Stab resistance of shear thickening fluid (STF)-treated fabrics. *Composites Science and Technology*. 2007;67(3-4):565-78.
- [3] Lee YS, Wagner NJ. Rheological Properties and Small-Angle Neutron Scattering of a Shear Thickening, Nanoparticle Dispersion at High Shear Rates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(21):7015-24.
- [4] Park JL, Yoon BI, Paik JG, Kang TJ. Ballistic performance of p-aramid fabrics impregnated with shear thickening fluid; Part II – Effect of fabric count and shot location. *Textile Research Journal*. 2012;82(6):542-57.
- [5] Majumdar A, Butola BS, Srivastava A. Development of soft composite materials with improved impact resistance using Kevlar fabric and nano-silica based shear thickening fluid. *Materials & Design* (1980-

2015). 2014;54:295–300.

- [6] Gong X, Xu Y, Zhu W, Xuan S, Jiang W, Jiang W. Study of the knife stab and puncture-resistant performance for shear thickening fluid enhanced fabric. *Journal of Composite Materials*. 2014;48(6):641–57.
- [7] Zielinska D, Delczyk-Olejniczak B, Wierzbicki L, Wilbik-Hałgas Bze, Struszczyk MH, Leonowicz M. Investigation of the effect of para-aramid fabric impregnation with shear thickening fluid on quasi-static stab resistance. *Textile Research Journal*. 2014;84(15):1569–77.
- [8] Galindo-Rosales FJ, Rubio-Hernández FJ, Sevilla A. An apparent viscosity function for shear thickening fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2011;166(5–6):321–5.
- [9] Lee YS, Wagner NJ. Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions. *Rheologica Acta*. 2003;42(3):199–208.
- [10] Hoffman RL. Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability. *Transactions of The Society of Rheology*. 1972;16(1):155–73.
- [11] Bender J, Wagner NJ. Reversible shear thickening in monodisperse

and bidisperse colloidal dispersions. *Journal of Rheology*. 1996;40(5):899-916.

- [12] Kaffashi B, O'Brien VT, Mackay ME, Underwood SM. Elastic-Like and Viscous-Like Components of the Shear Viscosity for Nearly Hard Sphere, Brownian Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997;187(1):22-8.
- [13] O'Brien VT, Mackay ME. Stress Components and Shear Thickening of Concentrated Hard Sphere Suspensions. *Langmuir*. 2000;16(21):7931-8.
- [14] BERGENHOLTZ J, BRADY JF, VICIC M. The non-Newtonian rheology of dilute colloidal suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*. 2002;456:239-75.
- [15] Brady JF. Model hard-sphere dispersions: statistical mechanical theory, simulations, and experiments. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 1996;1(4):472-80.
- [16] Huang W, Wu Y, Qiu L, Dong C, Ding J, Li D. Tuning Rheological Performance of Silica Concentrated Shear Thickening Fluid by Using Graphene Oxide. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2015;2015:5.
- [17] Roy S, Srivastava SK, Pionteck J, Mittal V. Mechanically and Thermally Enhanced Multiwalled Carbon Nanotube-Graphene Hybrid

filled Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2015;300(3):346-57.

- [18] Zhang C, Ren L, Wang X, Liu T. Graphene Oxide-Assisted Dispersion of Pristine Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(26):11435-40.
- [19] Yen M-Y, Hsiao M-C, Liao S-H, Liu P-I, Tsai H-M, Ma C-CM, et al. Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells. *Carbon*. 2011;49(11):3597-606.
- [20] Shahriary L, Ghourchian H, Athawale AA. Graphene-Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids Synthesized by Gamma Radiations: Application as a Glucose Sensor. *Journal of Nanotechnology*. 2014;2014:10.
- [21] Williams G, Seger B, Kamat PV. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2008;2(7):1487-91.
- [22] Li B, Zhang X, Li X, Wang L, Han R, Liu B, et al. Photo-assisted preparation and patterning of large-area reduced graphene oxide-TiO₂ conductive thin film. *Chemical Communications*. 2010;46(20):3499-501.

- [23] Radich JG, Krenselewski AL, Zhu J, Kamat PV. Is Graphene a Stable Platform for Photocatalysis? Mineralization of Reduced Graphene Oxide With UV-Irradiated TiO₂ Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2014;26(15):4662-8.
- [24] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater*. 2007;6(3):183-91.

ENGLISH ABSTRACT

Study on the Behavior Control of Shear Thickening Fluid using Nanoparticles

Hyun Taek Jeong

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Shear thickening behavior which is generally observed in concentrated colloidal suspension is a non-Newtonian flow behavior characterized by increment in viscosity when the shear rate crosses a certain critical value. Thus, Shear thickening fluid (STF) has special industrial applications, such as flexible body armor and traction control, and has attracted a lot of attention.

Thus a number of researchers have conducted intensive studies of the rheological properties of STF and recent several studies have been

performed on the rheological properties of STF with various carbon nanoparticles, such as carbon nanotubes (CNT) or graphene, in order to improve the shear thickening behavior of STF.

However, CNT and graphene have major drawback associated with poor dispersibility due to their aggregation and restacking tendency, respectively.

Recently, the 3D hybrid structure combining 1D CNT and 2D graphene was reported. In this system, the long and tortuous CNT can bridge adjacent graphene, forming 3D hybrid network structure. Thus 3D hybrid structure can enhance dispersion of CNT and graphene, inhibiting their aggregation and restacking. Also, 3D hybrid network structure brings about synergy effect on mechanical, thermal and electrical properties compared to the individual components.

Motivated by these, we prepared hybrid-STF (H-STF) which was STF containing hybrid of functionalized multi-walled carbon nanotubes (fMWNTs) - reduced graphene oxide (rGO) with various hybrid ratios (fMWNTs:rGO = 1:2, 2:1, 1:1) and investigated the rheological properties in accordance with the addition of fMWNTs-rGO hybrid to the STF. Also, we prepared the STF with individual components (C-STF and G-STF) and investigated its rheological properties.

Firstly, H-STF showed more improved shear thickening behavior and critical shear rate point of H-STF was shifted to the lower shear rate than that of STF, C-STF and G-STF. Secondly, fMWNTs-rGO 3D hybrid not only improved shear thickening behavior of STF but also led to shear thickening behavior at low shear rate. And then, this effect depends on fMWNTs-rGO hybrid ratio.

Furthermore, fMWNTs-rGO 3D hybrid dispersed in STF provides a various properties; hence H-STF can be used to prepare the multi-functional composites.

We also prepared H-STF/Fe₃O₄ in order to examine effect of different nanoparticles which have lower aspect ratio and little interaction with silica nanoparticles than that of fMWNTs or rGO and investigated its rheological properties.

The shear thickening behavior of H-STF/Fe₃O₄ was deteriorated and critical shear rate point of H-STF/Fe₃O₄ was shifted to the higher shear rate than that of H-STF.

Thus, we demonstrate that shear thickening behavior can be controlled in accordance with different nanoparticles. Also, the carbon nanoparticles such as fMWNTs and rGO provide the STF with a various properties, so that H-STF can be used to prepare the multi-functional composites.

Keyword : shear thickening fluid, graphene, carbon nanotube, hybridization, behavior control

Student Number : 2014-22542